



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA
GRUPO DE MINERALOGIA APLICADA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E APLICAÇÃO DE
ALUMINOSSILICATOS COMO ADSORVENTES

ELTON ANDERSON SANTOS DE CASTRO

Belém-Pa
Mai-2003



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA
GRUPO DE MINERALOGIA APLICADA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E APLICAÇÃO DE
ALUMINOSSILICATOS COMO ADSORVENTES

TESE APRESENTADA POR
ELTON ANDERSON SANTOS DE CASTRO

COMO REQUISITO PARCIAL À OBTENÇÃO DE GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOQUÍMICA

Data de Aprovação: ____/____/____

COMITÊ DE TESE:

Dr^a. Vanda Porpino Lemos

Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Dr. Thomas Scheller

Belém-Pa
Maio-2003

À minha família e à minha noiva Shirley.

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre estar presente em minha vida, por me amparar nos momentos difíceis e por não me deixar cair.

Aos meus pais, Edmilson e Fátima Castro, exemplos de amor e fé por compartilhar das minhas alegrias e tristezas.

À minha noiva pelo grande apoio nos momentos críticos.

Aos meus irmãos, Erika e Erick, pela companhia e afeto.

À Profª. Dr. Vanda Porpino Lemos pela orientação, confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. Rômulo S. Angélica pelo incentivo e orientações dadas.

Ao Paulo, Rogério e Patrícia pelo auxílio e ensinamentos transmitidos.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Geoquímica. Em especial ao Bruno, Edgar, Márcio e Vânia pela amizade e incentivos.

Ao Natalino pela admirável paciência e boa vontade.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller e Oscar pelos esclarecimentos que me deram.

À Valmeire pela colaboração na obtenção dos espectros.

Ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica de uma forma geral pelo suporte técnico e estrutural sem os quais este não teria sido realizado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é o dicionário.” Albert Einstein

SUMÁRIO

	p.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPIÍGRAFE	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 - INTRODUÇÃO	3
1.1 - APRESENTAÇÃO.....	3
1.2 - OBJETIVOS	5
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - ADSORVENTES NATURAIS E SINTÉTICOS	6
2.1.1 - Minerais Argilosos	6
2.1.2 - Aluminossilicatos Porosos Sintéticos	8
2.1.2.1 - Peneira Molecular Microporosa	8
2.1.2.2 - Peneira Molecular Mesoporosa	12
2.2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	17
2.3 - AZUL DE METILENO: CORANTE SELECIONADO PARA O TESTE DE RECUPERAÇÃO	19
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 - SEPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ATIVAÇÃO DA CAULINITA	22
3.1.1 - Separação Granulométrica a Partir de uma Amostra de Caulim do Rio Capim	22
3.1.2 - Caracterização da Caulinita	23

3.1.3 - Ativação Ácida da Caulinita	24
3.1.4 - Caracterização da Caulinita Sob Ativação Ácida	24
3.2 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MICROPOROSA	24
3.2.1 - Síntese da Zeolita NaP	24
3.2.1.1 - Ativação Térmica da Caulinita	25
3.2.1.2 - Cálculo das Quantidades dos Materiais Utilizados na Síntese da Zeolita	25
3.2.1.3 Meio Reacional	25
3.2.2 - Caracterização da Zeolita NaP	25
3.3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA.	26
3.3.1 - Síntese da Al-MCM-48	26
3.3.1.1 - Meio Reacional	26
3.3.1.2 - Remoção do Agente Direcionador	27
3.3.2 - Caracterização da Al-MCM-48	27
3.4 - AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS	27
3.4.1 - Seleção da Concentração do Corante Catiônico	27
3.4.2 - Seleção do Método de Separação de Fases	28
3.4.3 - Execução dos Testes de Recuperação	28
3.5 - MÉTODOS EMPREGADOS NA CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	29
3.5.1 - Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Visível	29
3.5.2 - Técnicas de Análises Térmicas	30
3.5.3 - Aspectos Texturais	32
3.5.4 – Espectroscopia de Absorção molecular na Região do Infravermelho	32
3.5.5 - Difração de Raios-X	34

3.5.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA NATURAL E ATIVADA	37
4.1.1 - Dados de DRX e DTA-TG das Amostras de Caulinita	37
4.1.2 - Dados de FTIR das Amostras de Caulinita	43
4.1.3 - Composição Química e Alguns Parâmetros Físico-Químicos das Amostras de Caulinita	47
4.2 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEOLITA NaP A PARTIR DA CRRC	48
4.2.1 - Síntese da Peneira Molecular Microporosa NaP	48
4.2.2 - Dados de DRX e MEV da Zeolita NaP	48
4.2.3 - Dados de FTIR e DTA-TG da Zeolita NaP	52
4.3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AL-MCM-48	54
4.3.1 - Síntese da Al-MCM-48	54
4.3.2 - Dados de DRX da Al-MCM-48	55
4.3.3 - Dados de FTIR para a Al-MCM-48	56
4.3.4 - Dados de DTA-TG e BET-BJH para a Al-MCM-48	58
4.4 - AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE RECUPERAÇÃO DO AZUL DE METILENO PELOS MATERIAIS POROSOS	59
4.4.1 - Seleção da Concentração do Corante Catiônico	59
4.4.2 - Seleção do Método de Separação de Fases	62
4.4.3 - Execução dos Testes de Recuperação	62
5 - CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

	p.
Figura 1. Tetraedro de Si (ou Al) e oxigênios.	7
Figura 2. Estrutura em camada do argilomineral caulinita.	7
Figura 3. Estrutura da zeolita NaP com baixo teor de sílica. Vista ao longo do plano (001).	11
Figura 4. Estrutura da zeolita NaP com baixo teor de sílica. Vista ao longo do eixo a perpendicular a bc.	12
Figura 5. Representação esquemática da estrutura de uma MCM-41	14
Figura 6. Possíveis caminhos mecanísticos para a formação da MCM-41	15
Figura 7. Estrutura da Al-MCM-48	16
Figura 8. Estrutura molecular do corante orgânico Azul de Metileno.	19
Figura 9. Espectro eletromagnético na região do visível do azul de metileno em três concentrações diferentes.	21
Figura 10. Curva de calibração empregada na análise espectrofotométrica do azul de metileno em $\lambda = 670$ nm.	28
Figura 11. Espectro de difração de raios-X para a amostra de caulinita da região do rio Capim.	37
Figura 12. Espectro de difração de raios-X para a amostra de caulinita após ativação ácida.	39
Figura 13. Gráfico e tabela da variação de intensidade (I/I_0) dos picos $d = \pm 7,16$ e $d = \pm 3,58$ em função da concentração do ácido.	40
Figura 14. Curvas de DTA-TG para a caulinita do rio Capim.	40
Figura 15. Curvas de DTA-TG para a caulinita após ativação ácida.	41
Figura 16. Espectro de difração de raios-X da caulinita após tratamento térmico. ..	42
Figura 17. Espectros de difração de raios-X do caulim e metacaulins.	43
Figura 18. Espectro no infravermelho da caulinita do rio Capim. Pastilha de KBr..	45
Figura 19. Espectro no infravermelho da caulinita após ativação ácida.	46

Figura 20. Espectro no infravermelho da metacaulinita após tratamento térmico. ..	46
Figura 21. Espectro de difração de raios-X da zeolita NaP sintetizada a 100°C por 7 dias.	49
Figura 22. Espectro de difração de raios-X da zeolita P sintetizada a 100°C, 72h. ..	49
Figura 23. Espectro de difração de raios-X da zeolita P sintetizada a 150°C, 72h. ..	49
Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da hidroxisodalita e da zeolita NaP sintetizadas.	51
Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da hidroxisodalita e da zeolita NaP da literatura.	52
Figura 26. Espectro na região do infrverlho da zeolita NaP sintetizada a 100°C e 7 dias.	53
Figura 27. Espectro na região do infravermelho da zeolita NaP e hidroxisodalita sintetizadas a 100°C e 72h.	53
Figura 28. Espectro na região do infravermelho da zeolita NaP sintetizada a 150°C e 72h.	53
Figura 29. Curvas de DTA-TG para a zeolita NaP.	54
Figura 30. Espectro de difração de raios-X para a Al-MCM-48.	55
Figura 31. Espectro na região do infravermelho para a Al-MCM-48.	57
Figura 32. Espectro na região do infravermelho para a Al-MCM-48 após tratamento térmico.	57
Figura 33. Curvas de DTA-TG para a peneira molecular Al-MCM-48 sintetizada. Velocidade de aquecimento 20°C/min.....	58
Figura 34. Curvas de DTA-TG para a Al-MCM-48 sintetizada (acima) e para a Fé-MCM-48 (abaixo). (Kosslick et al., 1998).....	59
Figura 35. Espectro na região do visível do corante azul de metileno na concentração de 0,005% p/v.....	60
Figura 36. Espectros de absorção no visível do corante azul de metileno.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

IUPAC – Internacional Union of Pure and Applied Chemistry.

MCM – Mobil Composition of Materials.

AAS – Absorption Atomic Spectroscopy.

ICP – Inductive Coupled Plasm.

EPA – Environmental Protection Agency.

ELL – Extração Líquido-Líquido.

EFS – Extração em Fase Sólida.

EFSC – Extração com Fluido Supercrítico.

DCL – Direcionamento dos Cristais Líquidos.

NLDFT - No Located density functional Theory.

UV – Ultravioleta.

VIS – Visível.

CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

AM1 – Amostra 1.

BET – Brunauer-Emmett-Teller.

BJH – Barret-Joyner-Halenda.

DTA – Differential Thermal Analysis.

TGA – Thermogravimetric Analysis.

FTIR – Fourier Transformed Infrared.

IV – Infravermelho.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

SEM – Scanning Electron Microscopy.

MOLR – Microscopia Óptica com Luz Refletida.

DRX – Difração de Raios-X.

CRRC – Caulinita da Região do Rio Capim.

CKI – Caulinita Kerala-Índia

RESUMO

Neste trabalho foram utilizados três tipos de aluminossilicatos para avaliação do índice de recuperação do corante monovalente azul de metileno. O argilomineral não-poroso, caulinita, proveniente da região do rio Capim, foi tratado com ácido clorídrico 5N para aumento da área específica. A peneira molecular microporosa, zeolita NaP, foi sintetizada através do método hidrotermal utilizando-se como fonte de Si e Al, a caulinita da região do rio Capim. O método hidrotermal foi também utilizado para a síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-48. Esta recebeu tratamento térmico (calcinação) a 540°C sob fluxo de N₂ e ar por 7h para remoção do agente direcionador (surfactante). Os materiais porosos e o não-poroso foram caracterizados por difração de raios-X, espectrofotometria na região do infravermelho, análises termodiferencial e termogravimétrica e métodos de adsorção e dessorção com N₂. Para o mineral argiloso realizou-se ainda análise química e para o aluminossilicato microporoso, microscopia eletrônica de varredura. Estes materiais foram testados como adsorventes na recuperação do azul de metileno em uma concentração de 6ppm, em diferentes tempos (20, 40, 60 e 120min) utilizando-se o método do contato, onde se fez um estudo da concentração, do método de separação de fases e do comprimento de onda mais adequados. A determinação do índice de recuperação para o corante orgânico, usando os três materiais, foi feita através de espectrofotometria na região do visível. Pelo espectro de DRX e análise química constatou-se que o argilomineral caulinita era de alta pureza e pela determinação da área superficial específica, que esta aumentou em 31,23% após ativação ácida. A área específica obtida para a Al-MCM-48 foi de 1219m²g⁻¹, característico deste tipo de material. Os resultados de DRX indicam que a zeolita NaP foi formada, mas traços do feldspatóide hidroxisodalita também estão presentes, o que pôde ser confirmado pelas imagens de MEV. Os valores do índice de recuperação para o azul de metileno demonstraram que a caulinita sob ativação ácida foi a mais eficaz (100% de recuperação). Seguida da zeolita NaP (97,89% de recuperação) e Al-MCM-48 (97,35% de recuperação), o que indica a viabilidade de utilização destes materiais como agentes para pré-concentração em análises cromatográficas.

ABSTRACT

In this work three different aluminosilicates were used for evaluation of the index of recovery of the coloring monovalent metilene blue. The no-porous clay mineral, Kaolinite, from Capim river area in Pará, Brazil, was treated with hydrochloric acid 5N in order to increase the specific area. The microporous molecular sieve, zeolite NaP, was synthesized through the hidrothermal method, with the kaolinite of Capim river area being used as source of Si and Al. The hidrothermal method was also used for the synthesis of the mesoporous molecular sieve Al-MCM-48, wich received thermal treatment (calcination) at 540°C under flow of N₂ and air for 7h to removal of the agent director (surfactant). The porous and no-porous materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectrophotometry, thermodifferential and termogravimetric analyses and adsorption and desorption methods with N₂. Chemical analysis for the clay mineral has been performed and scanning electronic microscopy was used for the microporous aluminosilicate. These materials were tested as adsorbents in the recovery of the metilene blue at concentration of 6ppm, in different times (20, 40, 60 and 120min) with the contact method being used. The concentration, separation method of phases and the more appropriate wave length were studied. The determination of the recovery index for the organic coloring, using the three materials, was performed through visible spectrophotometry. XRD and chemical analysis results revealed the high purity of the clay mineral kaolinite. The specific surface area increased by 31,23% after acid activation. The specific area obtained for Al-MCM-48, was of 1219m²g⁻¹, which is a characteristic value for this kind of materials. The results of XRD indicate that the zeolita NaP was formed, but traces of the feldspatoid hidroxysodalite are also present, what could be confirmed by the SEM images. The values of the recovery index for the metilene blue demonstrated that the kaolinite under acid activation was the most effective (100% of recovery), followed by the zeolite NaP (97,89% of recovery) and Al-MCM-48 (97,35% of recovery). The results indicate the viability of use of these materials as agents for pre-concentration in cromatographic analyses.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - APRESENTAÇÃO

Segundo a definição aceita pela IUPAC, sigla em inglês para união internacional de química pura e aplicada, materiais porosos podem ser agrupados em três classes baseadas no seu diâmetro de poro (d): microporosos, $d < 2,0\text{nm}$; mesoporosos, $2,0 < d < 50\text{nm}$; macroporosos, $d > 50\text{nm}$. Os exemplos mais conhecidos desses materiais são zeolitas naturais e sintéticas, incluídas na classe dos microporosos, e os materiais mesoestruturados, denominados MCM (Mobil Composition of Materials).

Materiais porosos apresentam amplo espectro de aplicação. Tem sido bastante divulgada a utilização destes materiais nos seguintes casos: como catalisadores, no refinamento de óleos e em várias outras reações como craqueamento, desidratação, condensação, e ciclização de compostos orgânicos; no tratamento de resíduos orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes (Silva & Lima, 1999); nos trabalhos de monitoramento de espécies químicas poluentes onde são desenvolvidos processos de pré-concentração de analitos para análises posteriores por cromatografia gasosa, espectrometria de absorção atômica (AAS e ICP) e outros tipos de análises (Chagas et al., 1999; Azeredo et al., 1999). A pré-concentração de analitos pertencentes aos organoclorados é recomendada pela EPA (Environmental Protection Agency) e vem sendo aplicada em distintos tipos de matrizes, como em frutas e legumes, visando a pré-concentração de agrotóxicos (Silva et al., 1999; Kaipper et al., 2000) e em fluidos biológicos com intuito de aumentar o limite de detecção de biomoléculas para análise (Queiroz et al., 2001). As técnicas de pré-concentração mais utilizadas nesses processos são: extração líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (EFS), extração com fluido supercrítico (EFSC) e extração com membrana sólida (diálise e ultrafiltração).

A técnica EFS vem sendo bastante empregada na pré-concentração de pesticidas presentes em distintos tipos de matrizes, haja vista as concentrações ocorrerem em níveis bem inferiores aos limites de detecção dos métodos analíticos adequados para determinação desses analitos. Tem-se conhecimento que os pesticidas presentes em águas e em qualquer tipo de alimento, mesmo em baixas concentrações, são bastante prejudiciais à saúde humana. No monitoramento de águas para consumo humano foi estabelecido pela Comunidade Econômica Européia que a

quantidade máxima admissível de qualquer pesticida deve ser de 0,1 µg/L (0,1ppb) e em 0,5 µg/L para o total de resíduos. Este limite tem sido motivo de questionamento, pois as metodologias analíticas disponíveis para determinação de alguns tipos de pesticidas ainda não atingem limites de detecção desta ordem de grandeza. (Silva et al., 1999; Dores & Freire, 2001; Amarante Júnior et al., 2002)

Com a evolução dos processos de pré-concentração de espécies químicas poluentes, tem sido ampliada a síntese de adsorventes mais seletivos, que são empregados levando-se em consideração os fatores indicados abaixo, que segundo Queiroz et al. (2001), podem servir como guia nos trabalhos de pré-concentração: tipo de extração, que pode ser não polar (pesticidas), polar (carboidratos, fenóis), troca catiônica (herbicidas, fármacos) ou troca aniônica (vitaminas, ácidos graxos); o grupo funcional do analito, que pode ser hidrofóbico (anéis aromáticos, cadeias alquil), hidrofílico (hidroxila, aminas, heteroátomos), cátions (amina, piridina) ou ânions (ácidos sulfônicos, ácidos carboxílicos, fosfatos); tipo de matriz que pode ser aquosa (análise de água, fluidos biológicos), não polar (óleos, clorofórmio).

A síntese de materiais porosos já conhecidos, como zeólitas e esmectitas, e a modificação das propriedades físicas e físico-químicas desses materiais através de tratamentos térmicos, ativação ácida, impregnação de suas superfícies com cátions orgânicos ou outros tratamentos, é um estudo de grande relevância que tem merecido atenção expressiva por parte de muitos pesquisadores, especialmente quando esses materiais são destinados como adsorventes de espécies químicas poluentes.

Neste trabalho foram sintetizados dois tipos de aluminossilicatos, um mesoporoso, o Al-MCM-48, indicado ser um bom adsorvente (Schmidt et al., 1996; Wang et al., 2000) e outro microporoso que foi a zeólita NaP, apresentando como todos os tipos de zeólitas ação comprovada em processos de adsorção que são controlados por suas propriedades hidrofóbica e hidrofílica (Corma, 1997). Na síntese deste tipo de zeólita foi utilizado como fonte de Si e Al uma porção adequada de caulinita proveniente do caulim da região do Rio Capim-PA. A caulinita deste mesmo local foi ainda submetida à lixiviação ácida. Os materiais sintetizados e a caulinita ativada foram investigados em termos de suas propriedades químicas, físico-químicas e viabilidade de aplicações como adsorventes usando como modelo experimental a recuperação de

um corante orgânico. Como corante foi selecionado o cátion orgânico monovalente azul de metileno, cujas propriedades de adsorção sobre argilas tem sido bastante documentada (Margulies et al. 1988; Rytwo et al., 1991; Silva & Lima, 1999; Neumann et al., 2000).

1.2 - OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a ampliação de conhecimentos, tanto teóricos como práticos sobre a síntese de materiais com diferentes porosidades e avaliação da eficiência desses materiais na recuperação de um corante orgânico monovalente, como o azul de metileno. Como objetivos específicos constam como mais importantes:

- 1) Utilização de recursos naturais, como o caulim da região do Rio Capim, como material precursor na síntese de zeolitas com comprovada atuação em catálise heterogênea e como adsorvente em processos de tratamentos de resíduos e pré-concentração de analitos;
- 2) Experiência em síntese de materiais mesoporosos através do mecanismo de direcionamento dos cristais líquidos (DCL), onde são aplicadas moléculas surfactantes como direcionadoras de poros;
- 3) Indicações sobre as variações espectrais do azul de metileno quando adsorvido em soluções contendo caulinita sob ativação ácida, zeolita ou material mesoporoso como a Al-MCM-48;
- 4) Elucidação sobre o uso do material mesoporoso Al-MCM-48 como adsorvente;
- 5) Avaliação dos índices de recuperação obtidos nos testes de adsorção.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ADSORVENTES NATURAIS E SINTÉTICOS

2.1.1 - Minerais Argilosos

É bem vasta a literatura que vem demonstrando a eficiência de certos materiais naturais e sintéticos nos processos de recuperação de corantes orgânicos (Hang e Brindley, 1970; Narine e Guy, 1981; Margulies et al., 1988; Rytwo et al., 1991; Polubesova et al., 1997) e metais pesados (Vaz e Pitambo, 1999; Azeredo et al., 1999) em meio aquoso. Trabalhos de revisão fornecendo explicações sobre a interação argila-moléculas orgânicas relatam que a adsorção de cátions orgânicos sobre argilas modifica a superfície da argila, transformando sua natureza hidrofílica em hidrofóbica. A superfície da argila modificada pode então adsorver moléculas orgânicas de baixa solubilidade em água. (Lee et al., 1989; Zhang et al., 1993)

Ambientes aquosos poluídos com pesticidas ou outras moléculas orgânicas podem ser purificados através da utilização de argilas previamente tratadas com cátions orgânicos, que passam a ser denominadas de organo-argilas que estabilizam pesticidas, reduzem a volatilização e fotodecomposição. (Polubesova et al., 1997)

As argilas são definidas como sendo materiais naturais, terrosos, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros (Figura 1) de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro) e oxigênio e hidroxilas. Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for divalente, como por exemplo Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes, como o Al^{3+} , onde apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, se tem argilas do tipo dioctaédrico. (Moore & Reynolds, 1997)

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Portanto, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que em um argilomineral do tipo 2:1 existem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre essas.

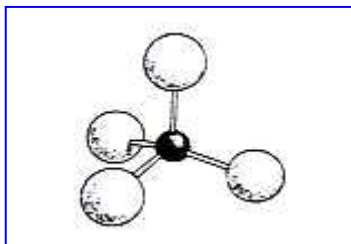


Figura 1. Tetraedro de Si (ou Al) e oxigênios. (Breck, 1974)

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas (Figura 2), são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares (Bailey, 1980). Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas propriedades interessantes das argilas. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material, é medida pela capacidade de troca catiônica. A mesma propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica. (Santos, 1975)

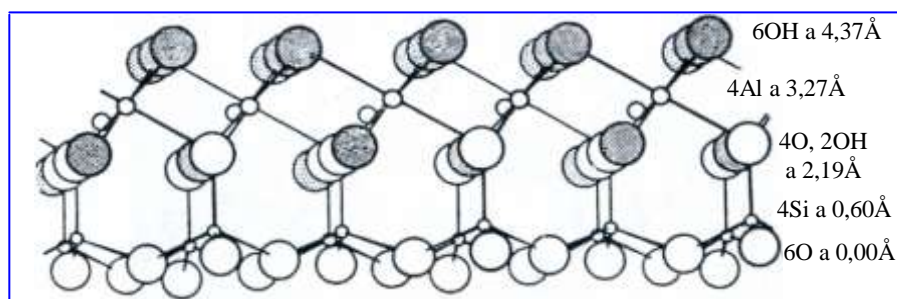


Figura 2. Estrutura em camada do argilomineral caulinita com os valores dos espaçamentos entre os planos atômicos. (Breck, 1974)

A interação entre estes materiais geológicos e os poluentes, intimamente ligada à química de superfície desses materiais, tem despertado um interesse cada vez maior por parte dos

pesquisadores de várias áreas.

Como a eficiência destes materiais está relacionada com sua área específica, fazem-se necessários alguns tratamentos, como térmico e lixiviação ácida, para aumento da área específica e do volume de poro das argilas. No caso de argilas do tipo caulinita e esmectita naturais os valores da área específica indicados na literatura são de $10\text{-}25\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e $16\text{-}97\text{m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente (Santos, 1989). Após tratamento ácido ocorre um sensível aumento na área específica. (Silva & Garla, 1999a)

2.1.2 - Aluminossilicatos Porosos Sintéticos

2.1.2.1 - Peneira Molecular Microporosa

Mesmo elevando-se a área específica das argilas, há momentos que a utilização destas se torna inadequada, por possuírem baixa área específica quando comparadas às peneiras moleculares microporosas.

De acordo com a definição dada pela IUPAC, materiais porosos podem ser classificados em três grupos. Materiais microporosos, que têm diâmetro de poro menor que 2nm, materiais mesoporosos, com diâmetro de poro que variam de 2 a 50nm e materiais macroporosos, de diâmetro de poro superior a 50nm. Materiais microporosos incluem materiais de sílica amorfa e géis inorgânicos cristalinos como aluminossilicatos (zeolitas), aluminofosfatos, galofosfatos e materiais relacionados.

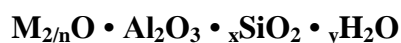
As zeolitas são utilizadas em várias áreas científicas por serem portadoras de propriedades de grande interesse. A larga variedade de aplicações inclui separação e revestimento de hidrocarbonetos parafínicos normais, catálise de reações de hidrocarbonetos, secagem de refrigerantes, separação de componentes do ar e remoção de poluentes atmosféricos semelhantes ao dióxido de enxofre.

Os adsorventes comerciais como carvão ativado, alumina ativada e sílica gel não possuem uma estrutura cristalina ordenada e conseqüentemente os poros não são uniformes. A distribuição dos diâmetros de poro nas partículas adsorventes pode ser estreita (de 2 a 5nm) ou pode variar largamente (de 2 a vários milhares de nm) como é o caso de alguns carbonos ativados. Portanto,

todas as espécies moleculares, com possíveis exceções de materiais poliméricos de alto peso molecular, podem entrar no poro. As peneiras moleculares zeolíticas possuem poros de tamanho uniforme (de 0,3 a 1nm) que são determinados pela estrutura unitária do cristal. Estes poros excluiriam completamente moléculas maiores que seus diâmetros.

Os efeitos mais importantes das peneiras moleculares microporosas são mostrados pelas zeolitas cristalinas desidratadas. Todos estes materiais possuem uma alta área superficial interna utilizável para adsorção, devido aos canais ou poros que penetram uniformemente no volume inteiro do sólido. A superfície externa das partículas adsorventes contribui somente com uma quantidade pequena da área superficial total utilizável.

Nesse contexto, Breck (1974) oferece uma descrição precisa sobre os aspectos mais importantes das peneiras moleculares zeolíticas, que são aluminossilicatos hidratados cristalinos dos elementos dos grupos I e II da tabela periódica. Estruturalmente as zeolitas são aluminossilicatos que possuem uma cadeia infinitamente estendida de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelo compartilhamento de todos os oxigênios, cuja a fórmula empírica pode ser representada por



Os silicatos e aluminossilicatos podem ser classificados em: estruturas em ilhas, grupos isolados, cadeias, folhas e esqueletos. As estruturas em esqueleto contínuo tridimensional resultam quando todos os oxigênios nos tetraedros são mutuamente compartilhados entre os alumínio e silícios tetraédricos. Os três principais grupos de estrutura em esqueleto são os feldspatos, feldspatóides e zeolitas. Estas compõem o maior grupo de aluminossilicatos com estruturas em esqueleto.

Existem várias formas de classificação das zeolitas, como pelas propriedades morfológicas, pela topologia do esqueleto, e outras. A classificação descrita neste trabalho refere-se a topologia do esqueleto, a qual consiste de sete grupos; dentro de cada grupo, as zeolitas tem uma subunidade comum da estrutura que é uma matriz específica de $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ tetraédrico. Em alguns casos, o esqueleto da zeolita pode ser considerado em termos de unidades poliédricas, semelhantes a octaedros truncados. As zeolitas A, X, Y, ZK-5, faujasita e paulingita têm

esqueletos consistindo de octaedros truncados interligados (gaiolas- β), característico da estrutura da sodalita. Algumas das unidades de construção secundária estão provavelmente envolvidas nos processos de desenvolvimento de cristais.

Uma série de zeolitas sintéticas foi relatada, em que exibem sutis diferenças de fases e são referidas como zeolitas P e B. Estas zeolitas são ditas do tipo phillipsita, harmotomi ou gismondina. Isto é devido à grande similaridade nos espectros de difração de raios-X entre as zeolitas sintéticas e os minerais. Os dois tipos mais comuns são a zeolita cúbica, denominada de B ou P_c, e uma tipo tetragonal, denominada P_t. A primeira estrutura proposta foi de um arranjo cúbico de corpo centrado de unidades D4R com oito tetraédros. Posteriormente verificou-se que esta estrutura estava incorreta, sendo a mesma da gismondina. Parece não haver diferenças básicas nas estruturas da zeolita P cúbica e da P tetragonal. As variações observadas nas formas de troca catiônica da zeolita P devido a desidratação são explicadas pela flexibilidade da estrutura. A variação nas espécies de cátions constituintes da zeolita P, implica nas diferenças entre as várias estruturas desta.

Do estudo de muitas composições de géis aluminossilicatados, relações entre a zeolita produzida e o material de partida têm sido estabelecidas. A concentração dos componentes reacionais na mistura inicial, expressa pela quantidade de água na mistura, é muito importante para a determinação das espécies produzidas. Este parâmetro foi negligenciado por muitos pesquisadores, conseqüentemente foi impossível correlacionar ou duplicar muitos dos dados publicados. Outros fatores incluem a temperatura e a natureza do gel. A zeolita P é prontamente formada a partir de géis com alto teor de sílica, o que não acontece com as zeolitas A e X. Dois feldspatóides cristalizam neste sistema: a hidroxicancrinita e a hidroxisodalita.

Combinando-se uma solução de silicato de sódio e outra de aluminato de sódio obtém-se um gel aluminossilicatado, onde a zeolita A é formada. Se após a cristalização, a zeolita A permanecer em contato com a solução mãe, que é alcalina, um processo de recristalização ocorrerá, dando origem a formação da zeolita P em mais ou menos 3 dias. Com um grande excesso de hidróxido de sódio, a zeolita P se converterá em hidroxisodalita. Similarmente, a zeolita X parece ser metaestável com relação a zeolita P.

A zeólita A pode ser cristalizada em temperaturas que variam de 25°C a 150°C, com tempo de cristalização de 14 dias a 2,5 horas. A zeólita X cristaliza em temperaturas entre 25°C e 120°C, com correspondente variação no tempo. A zeólita P é estável a altas temperaturas e tem sido obtida a temperaturas entre 60°C e 200°C. Em geral, a partir de 200°C, a zeólita P, a analcima e hidroxissodalita, são as fases estáveis dominantes.

Quando a mistura reacional é preparada utilizando-se sílica coloidal ou amorfa como fonte de silício, zeólitas adicionais são formadas, as quais não são cristalizadas logo de imediato quando se usam géis homogêneos de silicato-aluminossilicato de sódio. Por exemplo, a cristalização de uma mistura de aluminossilicato de sódio à 100°C, resulta na formação da zeólita Y. Já da composição do gel presente no sistema silicatado pode resultar na formação da zeólita P. O efeito da temperatura no tempo requerido para a cristalização da maioria dos géis reativos é muito pronunciado. (Chandrasekhar, 1996)

A zeólita P (Figuras 3 e 4) parece estar em um equilíbrio de fases. Vários tipos estruturalmente relacionados têm sido sintetizados incluindo as formas cúbica e tetragonal. Estes materiais dominam o campo de síntese a temperaturas entre 100°C e 150°C.

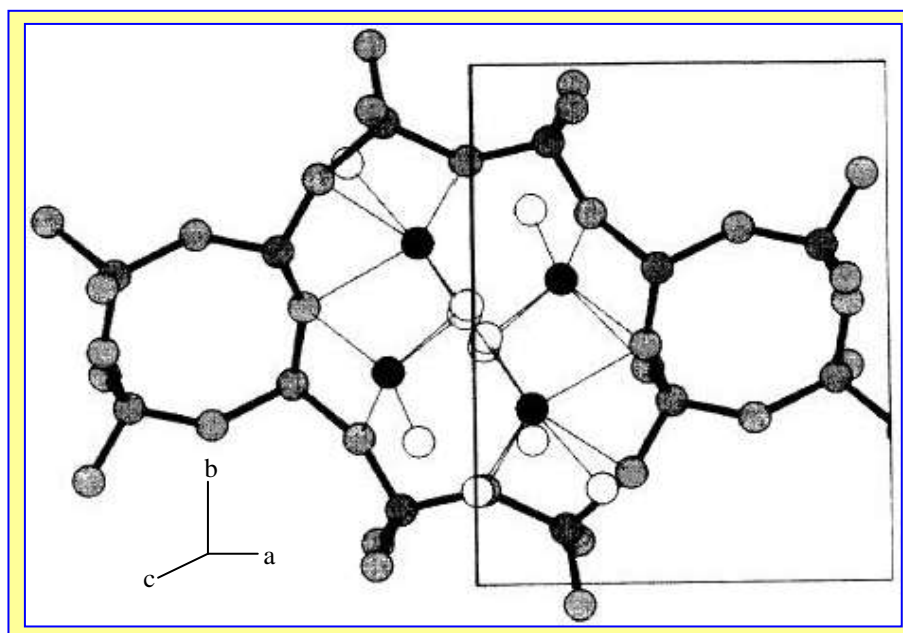


Figura 3. Estrutura da zeólita NaP com baixo teor de sílica. Vista ao longo do plano (001), em que as esferas mais claras na estrutura são átomos de O e as mais escuras são átomos de Si ou Al; no canal, as esferas escuras representam átomos de sódio e as claras de O. (Albert et al. 1998)

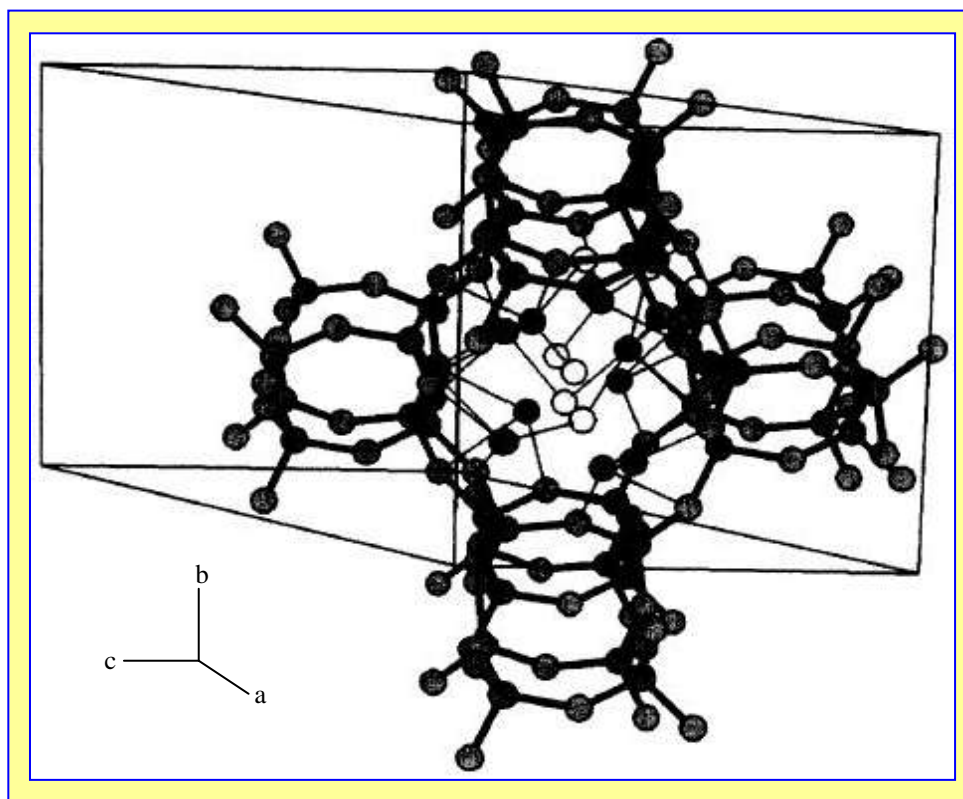
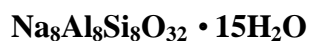


Figura 4. Estrutura da zeolita NaP com baixo teor de sílica. Vista ao longo do eixo a perpendicular a bc. As esferas mais claras na estrutura são átomos de O e as mais escuras são átomos de Si ou Al; no canal, as esferas escuras representam átomos de Na e as claras de O. (Albert et al., 1998)

Recentemente, com o crescente interesse pela zeolita P com baixo teor de sílica devido as suas propriedades reguladoras de água superiores às da zeolita A, a busca pela difícil elucidação de sua estrutura correta tem aumentado. Várias já foram propostas, mas as evidências conduzem para a estrutura da gismondina, com algumas modificações extraestrutural. Sua fórmula pode ser expressa como sendo



e sua geometria pertencente ao grupo espacial $C2/c$. (Albert et al., 1998)

2.1.2.2 - Peneira Molecular Mesoporosa

Em 1992, pesquisadores da Mobil Research and Development Corporation relataram a síntese de novos materiais mesoestruturados chamados MCM (Mobil Composition of Materials). Estruturas hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) foram identificadas.

Para a síntese desses materiais mesoporosos faz-se necessário a utilização de surfactantes (tensoativos). Esses agentes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido.

Um surfactante típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8-18 átomos e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros, que são capazes de se organizar e formar micelas. Estas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica, formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, as micelas, que direcionarão os poros do material. (Maniasso, 2001)

As propriedades características destes materiais são áreas superficiais elevadas ($1000\text{-}1500\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e uma estreita distribuição de tamanho de poro. Há dois adsorventes porosos bem-definidos na família dos materiais M41S. O primeiro, MCM-41, tem um arranjo hexagonal de poros unidirecional, enquanto o segundo, MCM-48, tem uma estrutura cúbica indexada no grupo espacial Ia3d, recentemente modelado como uma superfície mínima gyroid (Anderson, 1997). Como a equação de Kelvin para o cálculo da distribuição do tamanho de poro não pode ser aplicada, os diâmetros de poro comuns podem ser estimados pelo espaçamento d dos difratogramas de DRX. Um cálculo exato (como é possível para MCM-41) não pode ser feito para MCM-48 por causa da cela unitária muito mais complicada. Estimativas assumem um arranjo simétrico do sistema de canal ao redor do plano 211. Isto conduz a uma estimativa muito grosseira do diâmetro de poro. Não obstante, o resultado também é confirmado pela teoria da densidade funcional não-local (NLDFT) e pelos cálculos formais Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Como a área superficial específica pode ser usada para expressar a qualidade dos materiais, pode-se encontrar diferentes passos que são observados na síntese de zeólitas. No caso da síntese de cristais zeolíticos, são observados quatro passos, e corresponde respectivamente à nucleação (I), cristalização (II), o crescimento adicional de cristais (III) e a amorfização (IV). Durante o passo I, nenhum material cristalino é obtido. Então os cristais começam a ser formados e a cristalinidade da amostra aumenta (II). Quando alcança um patamar (III), a cristalinidade permanece inalterada, enquanto os cristais continuam crescendo. Finalmente, durante a

amorfização (IV) a cristalinidade baixa drasticamente. Porém, na formação de materiais mesoporosos, o passo (I) é relacionado à hidrólise da fonte de silício inorgânico em solução aquosa e nenhuma fase sólida mesoestruturada pode ser obtida. Este passo raramente é observado devido à alta taxa de hidrólise e condensação da fonte de silício ao redor das micelas para formação de materiais mesoporosos, que é conhecido também como fase liotrópica. A fase sólida resultante, neste passo, deveria ser amorfa e a área específica superficial deveria ser bastante baixa. A policondensação progressiva da fonte de silício ao redor das micelas altamente organizadas acontece no passo (II) e a fase mesoestruturada é progressivamente formada. Depois da remoção do surfactante, o sólido altamente ordenado com área superficial cada vez mais alta pode ser obtido. No passo (III), a área superficial e volume de poro param de crescer. Porém, a espessura da parede entre dois poros adjacentes aumenta, significando que a estabilidade térmica da fase sólida obtida aumenta. Isto indica que durante este passo, a policondensação da fonte de silício continua. O último passo corresponde à amorfização. A alta temperatura e o longo tempo de síntese hidrotermal conduz frequentemente à formação da fase amorfa. (Blin et al., 1999)

A peneira molecular mesoporosa Al-MCM-48 é um importante membro de uma família genericamente chamada de M41S, assim como a MCM-41 que possui canais que variam de 5 a 10nm num arranjo hexagonal (Figura 5) e áreas superficiais acima de $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Esta peneira molecular pode ser preparada como foi descrito originalmente por um mecanismo denominado direcionamento dos cristais líquidos–DCL, onde moléculas surfactantes agem como direcionadores. (Corma, 1997)

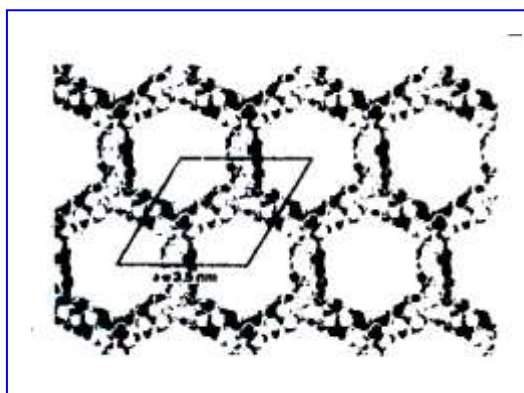


Figura 5. Representação esquemática da estrutura de uma MCM-41 com distância entre poros de 35Å; estrutura com parede amorfa e poros hexagonais. (Behrens & Stucky, 1993)

Beck (1992) fez uma proposição para o mecanismo de direcionamento dos cristais líquidos. Propôs que a estrutura é definida pela organização das moléculas surfactantes no líquido, que serve como direcionadora para a formação da estrutura da MCM-41. Em outras palavras, (1) o primeiro passo na síntese corresponderia à formação de um tubo micelar ao redor das micelas de surfactantes, o qual em um segundo passo, produziria um arranjo hexagonal de tubos, seguido pela incorporação de um arranjo inorgânico (sílica, sílica-alumina) em torno da estrutura tubular. (2) Uma outra possibilidade seria a interação das espécies de sílica com as micelas do tubo de surfactantes para formar o composto mesoporoso. (Figura 6)

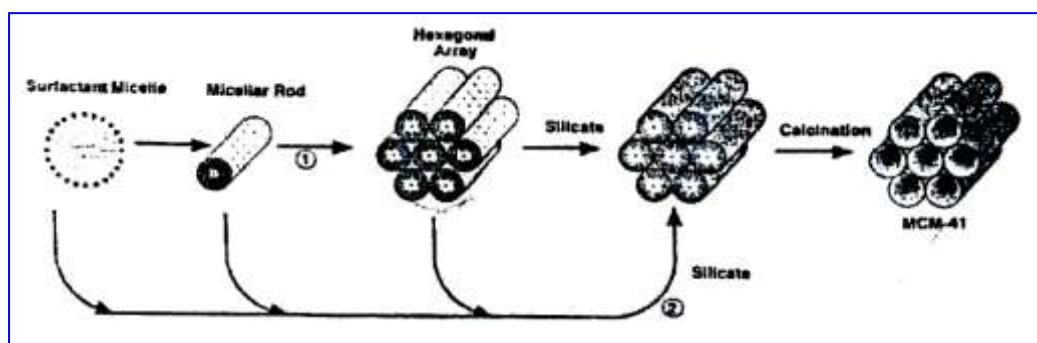
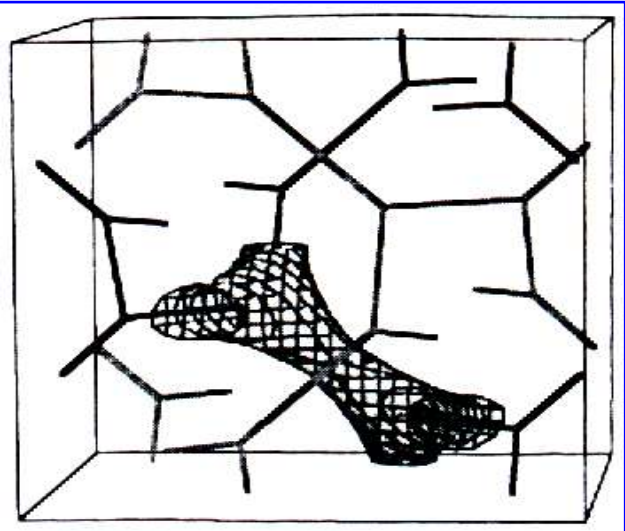
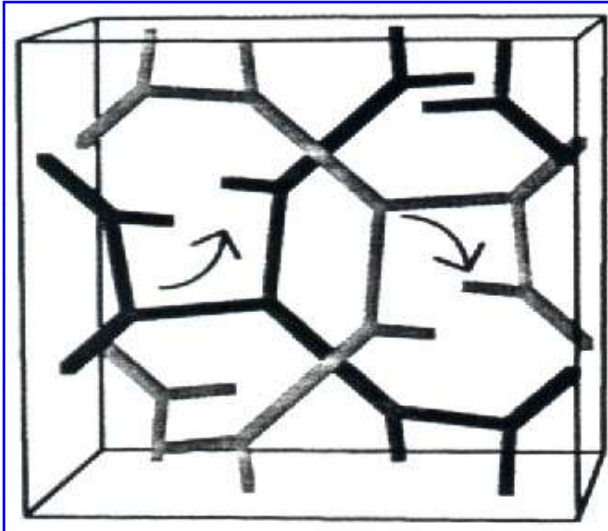


Figura 6. Possíveis caminhos mecânicos para a formação da MCM-41: (1) pelo cristal líquido; (2) pelo do ânion silicato. (Corma, 1997)

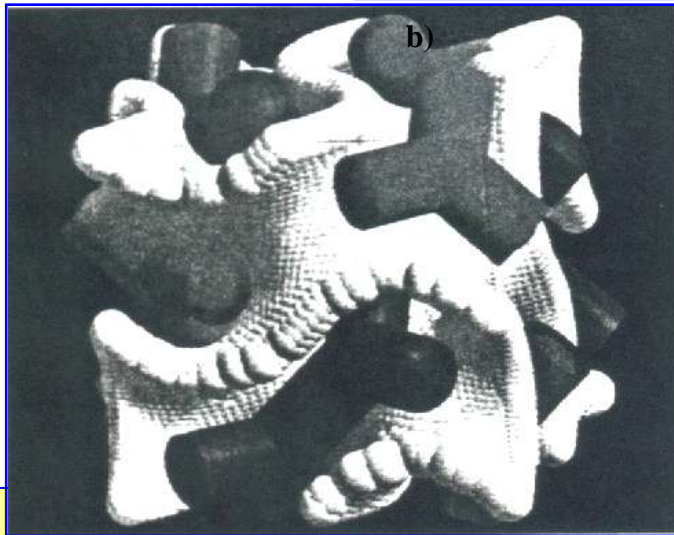
Várias sínteses da MCM-41 relatadas na literatura utilizando surfactantes com diferentes comprimentos da cadeia carbônica, de C_6 a C_{16} , e trabalhadas a diferentes temperaturas de síntese, demonstraram que somente em alguns casos, onde o surfactante e as condições de síntese permitiram a formação de uma estrutura hexagonal no líquido cristalino bem definida, a síntese da MCM-41 mostrou-se bem-sucedida.

A MCM-48 (Figura 7) parece ser um forte candidato como adsorvente em técnicas de separação, por exemplo, cromatografia de fluido supercrítico, ou como um suporte para catalisador como a MCM-41. Isto é por causa da sua estrutura de poro entrecruzada e ramificada que provê mais favorável transferência de massa cinética em aplicações catalíticas e de separação que a MCM-41, com seu sistema de poro unidirecional. As propriedades físicas mais importantes da MCM-48 são sua alta área específica, acima de $1600\text{m}^2\text{g}^{-1}$, volume de poro específico, acima de $1,2\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, e alta estabilidade térmica. As propriedades catalíticas podem ser ajustadas pela incorporação de diferentes metais na estrutura da MCM-48. (Schumacher et al., 1999)



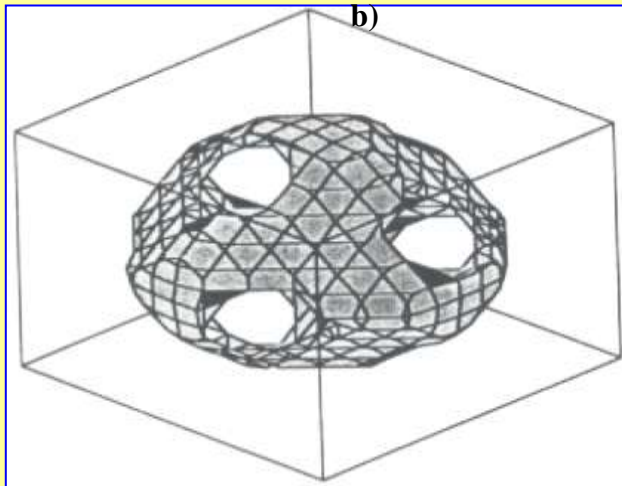
a)

b)



a)

b)



c)

Figura 7. Estrutura do Al-MCM-48. Em a) Estrutura do surfactante; b) Surfactante parcialmente recoberto pelo aluminossilicato; c) Surfactante formando canais (cor mais escura) e as paredes do aluminossilicato (cor branca); e d) Estrutura mesoporosa formada. (Anderson, 1997)

Sabe-se hoje que a síntese da MCM-48 é tão robusta e reprodutível quanto à da MCM-41; A MCM-48 é muito melhor organizada e bem mais homogênea que a MCM-41 (Anderson, 1997) e o grupo silanol presente na superfície das paredes é satisfatório para formar ligação química com ligantes orgânicos ou ancorar espécies inorgânicas. (Hatmann et al., 1999)

2.2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Estudos detalhados sobre fenômenos físico-químicos superficiais são tratados de formas clara e completa nos textos clássicos de Yariv & Cross (1979). Esses estudos informam que a sorção é um processo onde espécies químicas, tais como moléculas e íons, encontram-se distribuídas entre uma fase e interface.

A sorção envolve vários fenômenos, tais como: a acumulação de uma ou mais substâncias na interface; orientação de moléculas na interface; troca iônica; condensação capilar; migração de fluido em meio poroso, catálise, hidrólise e muitos outros.

Em sistemas compreendendo sólidos, a sorção resulta da alta atividade da superfície sólida, envolvendo ligações de valências em pequenas distâncias, determinada de quimissorção, ou interações físicas a longa distância através de forças eletrostáticas e de van der Waals, determinada fissorção ou adsorção. A primeira está confinada aos átomos superficiais, mas a última pode envolver muitas camadas sucessivas de moléculas ou íons.

Os termos absorção e adsorção são utilizados para diferenciar os locais de sorção. Se a substância penetra no interior, como na captura de compostos orgânicos por esmectitas e carvões ou a dissolução de um gás em um líquido, o processo é conhecido como absorção. Se a substância está concentrada na superfície de um sólido ou líquido o processo é conhecido como adsorção.

Em sistemas compreendendo líquidos, sorção pode ser o resultado de forças repulsivas agindo para remover as espécies solúveis, da solução principal, devido à solvatação liofóbica. Os solutos podem ser destruidores de estruturas de solventes associados na fase líquida, originando novas associações de solventes. Se a nova reunião solvente-soluto formada resulta em uma estrutura mais estável que a do solvente puro, a solução é estável e o solvente é dito ter uma estrutura de solvatação liofílica. Se ela é menos estável que a estrutura original do líquido, o

solvente é dito ter uma estrutura de solvatação liofóbica e a solução é instável. A baixa solubilidade de solutos liofóbicos está ligada a grande diminuição de entropia que acompanha a dissolução. A maior parte da diminuição da entropia é atribuída à forte interação solvente-soluto no líquido ao redor das partículas do soluto. Esta interação resulta em uma estrutura de solvatação liofóbica e reduz o grau de aleatoriedade das moléculas do solvente. Estes solutos são considerados como construtores de estruturas. A estrutura de solvatação liofóbica não necessariamente parece-se com a estrutura do líquido principal.

Se o soluto é uma molécula anfipática, que compreende partes liofóbica e liofílica, a atmosfera de solvatação do soluto pode compreender algumas regiões onde a alta estabilidade de solvatação é obtida devido a interação solvente-soluto e algumas regiões de baixa estabilidade, onde não há interação solvente-soluto e uma atmosfera de solvatação liofóbica é obtida. A fração de solvente que forma a estrutura de solvatação liofóbica pode ser reduzida ou através da formação de micelas das moléculas do soluto ou pelas moléculas do soluto retiradas da superfície do solvente. Em ambos os casos, a parte liofílica do soluto permanece em contato com o solvente.

O corpo em que a sorção acontece é chamado sorvente, e a substância que é sorvida, de sorbato. O processo de remoção das substâncias sorvidas dentro ou fora do sorvente é chamado dessorção.

A sorção é acompanhada pela liberação de calor, chamado de calor de sorção desde que a energia da superfície do sorvente seja diminuída. Segue-se do princípio de Lê Chatelier que a sorção diminui com o aumento da temperatura, a não ser que a sorção esteja associada com uma energia de ativação muito alta, que é às vezes o caso da sorção química. À temperatura constante, a sorção é proporcional à área superficial do sorvente. Ela também depende da concentração do sorbato na fase gasosa ou na solução em que ocorre o processo. A sorção física geralmente aumenta muito rapidamente a baixas concentrações de sorbato e cresce relativamente pouco a concentrações mais elevadas.

A sorção de gases e vapor por sólidos pode resultar tanto em uma camada monomolecular ou multimolecular, denominadas monocamada e multicamada, respectivamente.

O gráfico ou expressão matemática que relaciona a quantidade de material sorvido como

uma função da pressão ou concentração de sorbato em equilíbrio com o sorvente a temperatura constante é chamado de isoterma de sorção. A adsorção é usualmente descrita pela isoterma de Langmuir.

2.3 - AZUL DE METILENO: CORANTE SELECIONADO PARA O TESTE DE RECUPERAÇÃO

O azul de metileno (Figura 8) é um corante da classe das fenotiazinas e tem despertado interesse devido a sua propriedade electrocatalítica frente ao NADH, que é a coenzima das enzimas dehidrogenases, e por sua semelhança com as flavinas, as quais são importantes agentes redox biológicos participando de várias reações enzimáticas. (Schiavo et al., 2000)

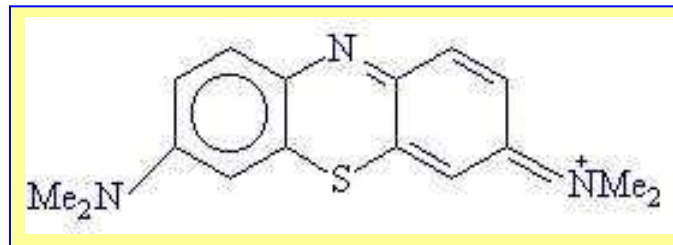
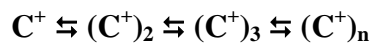


Figura 8. Estrutura molecular do corante orgânico Azul de Metileno.

Um grande número de trabalhos sobre corantes tem sido relatado, como sobre corantes básicos ou catiônicos. Estes compostos orgânicos apresentam características fortemente dependentes da concentração, o que pode ser observado pelos espectros UV-VIS de soluções aquosas homogêneas destes compostos. Essas variações nos espectros são atribuída à formação de agregados, de acordo com



onde C^+ representa a molécula de um corante catiônico, $(C^+)_2$ e $(C^+)_3$ são dímeros e trímeros e $(C^+)_n$ representa agregados maiores do corante. As constantes de equilíbrio de dimerização podem chegar a ser da ordem de até 10^4 , o que faz com que muitos corantes apresentem o equilíbrio deslocado no sentido da formação de agregados, mesmo em baixas concentrações (em torno de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). As constantes de agregação dependem do solvente, da temperatura e da força iônica do meio.

Os espectros eletrônicos destes agregados são diferentes dos corantes na forma monomérica. As interações entre as moléculas do corante geram níveis eletrônicos com energias diferentes. As regras de transição entre esses novos níveis resulta em modificações nos espectros de absorção, com o aparecimento de novas bandas em comprimentos de onda diferentes. Dependendo da geometria dos agregados são permitidas transições com energias maiores ou menores que as transições presentes no corante na forma monomérica. Este fenômeno, chamado metacromasia, pode ser ilustrado pelos espectros em solução aquosa homogênea do corante azul de metileno. (Neumann et al., 2000)

Para a solução mais diluída, observa-se somente uma banda com o máximo no comprimento de onda em torno de 670nm, que corresponde aos monômeros do azul de metileno. A medida em que a concentração aumenta, há uma diminuição na intensidade de absorção no comprimento de onda correspondente aos monômeros, acompanhada de um gradativo aparecimento de uma nova banda em 605nm, atribuída aos dímeros do corante (esta absorção não deve ser confundida com o ombro em 610nm que corresponde a uma transição vibrônica característica do corante). A concentrações ainda maiores, é possível observar outras bandas em torno de 580nm que são atribuídas a trímeros e agregados maiores (Figura 9). A formação destes agregados pode contribuir para a diminuição na capacidade de adsorção do material. (Rytwo et al., 1991)

A agregação de corantes iônicos não pode ser atribuída a um tipo específico de interação. Existe a contribuição de efeitos devido a forças do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio intermoleculares e interações de elétrons π , sendo na maioria das vezes difícil avaliar a contribuição individual de cada uma dessas interações.

Os espectros eletrônicos dos corantes catiônicos em solução aquosa ácida mudam devido à protonação. O azul de metileno em solução ácida apresenta uma banda de absorção intensa na região de 765nm, referente ao monômero protonado acompanhada de outra banda de menor intensidade por volta de 680nm. (Neumann et al., 2000)

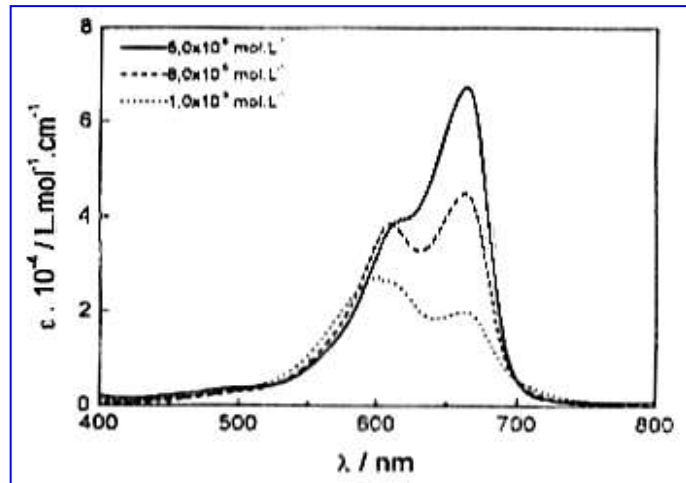


Figura 9. Espectro eletromagnético na região do visível do azul de metileno em três concentrações diferentes. (Neumann, 2000)

De acordo com Neumann et al. (2000), os corantes são rapidamente adsorvidos por aluminossilicatos naturais e sintéticos e as diferentes fases formadas após a adsorção são facilmente detectadas por espectroscopia molecular UV-VIS. A maioria dos estudos envolvendo corantes e aluminossilicatos é realizada em suspensão aquosa. Esses estudos visam determinar propriedades específicas, tais como a capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial dos aluminossilicatos que se baseiam principalmente em medidas espectrofotométricas que mudam significativamente com o tempo.

Essas mudanças de propriedades específicas dos corantes e dos aluminossilicatos em suspensão têm sido interpretadas em termos dos processos de adsorção e das evoluções das moléculas dos corantes nos diferentes sítios das argilas.

A adsorção de cátions orgânicos a concentrações maiores que a CTC do material adsorvente, resultará em reversão da carga deste material utilizado, o que pode ser verificado através de experimentos de microeletroforese, devido ao excesso de corante que forma complexos neutros e carregados. (Margulies et al., 1988)

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - SEPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ATIVAÇÃO DA CAULINITA

3.1.1 - Separação Granulométrica a Partir de uma Amostra de Caulim do Rio Capim

Neste trabalho foi utilizada uma amostra de caulim proveniente da região do Médio Rio Capim, localizada a sudoeste do município de Belém-Pa. O caulim dessa região apresenta aproximadamente 95% de sua produção anual destinada às indústrias de papel e cerâmica. O elevado valor econômico deste material é favorecido pela baixa granulometria que é inferior a 2μ .

Baseado na metodologia de Suguio (1973), a amostra de caulim, AM1, foi levada à estufa por 48 horas a uma temperatura de 50°C , para ser seca. Após este processo, a amostra foi pesada e rotulada, em seguida foi colocada em um Becker e diluiu-se em água deionizada.

A solução proveniente da amostra passou por um processo de desfloculação, devido apresentar floculação em solução. Para eliminar este efeito adicionou-se pirofosfato de sódio à soluções floculadas, para dispersar a amostra.

Logo após, a solução foi colocada no aparelho de ultra-som durante 5min para desagregar as moléculas. A amostra passou pelo processo de peneiramento para separar a areia do silte e argila (Suguio, 1973). Para o peneiramento utilizou-se uma peneira de 230mesh que tem diâmetro dos furos de 0,062mm que é o diâmetro mínimo dos grãos de areia, segundo as escalas granulométricas Wentworth (americana) e a escala Atterberg (mordenizada/alemã).

Ao término da operação de peneiramento, passaram através da peneira o silte e a argila na forma de solução e ficou retida na peneira a areia, sendo seca em estufa a 80°C e depois pesada.

A solução peneirada de silte e argila foi centrifugada (Suguio, 1973) para separar o silte da argila. A solução foi colocada em tubos de centrífuga e, durante 2min, foi centrifugada a 1000rpm. Separou-se o precipitado, composto de silte, da solução contendo principalmente argila. Os precipitados retirados da solução foram transferidos para cadinhos e levados à estufa a uma temperatura de 80°C até estarem completamente secos, quando foram pesados e reservados.

A solução restante foi centrifugada a 2500rpm por 10min. Em seguida, a solução sobrenadante, límpida, foi desprezada e o precipitado foi diluído e centrifugado novamente para retirar traços de pirofosfatos de sódio ainda presentes, desprezando a solução residual. O precipitado foi transferido, composto da fração argila, para cadinhos de porcelana e foram levados à estufa para serem secos à temperatura de 50°C, logo depois foram pesados, identificados e reservados.

3.1.2 - Caracterização da Caulinita

As análises por difração de raios-X para o argilomineral caulinita foram realizadas em um difratômetro marca PHILIPS, modelo PW3710, com uma fonte de radiação de $\text{Cu(K}\alpha\text{)}=1,54\text{\AA}$, utilizando-se o método do pó, e um ângulo de difração (2θ) variando de 5 a 65°.

As análises de espectrometria na região do infravermelho para a caulinita foram obtidas por meio de um espectrofotômetro por transformada de Fourier, da marca PERKIN-ELMER, modelo FT-IR 1760 X. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se o brometo de potássio como matriz numa concentração da amostra de aproximadamente 0,5%.

As curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica para o material argiloso foram obtidas em um termoanalisador simultâneo marca STANTON REDCROFT, modelo 1500, com atmosfera autogerada e velocidade de aquecimento de 20°C/min. Os termogramas foram obtidos através de computador acoplado ao equipamento.

As análises de área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poros para a caulinita foram feitas em um analisador de adsorção gasosa da marca QUANTACHROME, modelo NOVA 1200. As determinações de área superficial específica foram realizadas através das isotermas de adsorção com N_2 , utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). As medidas de diâmetro médio e volume total de poros foram realizadas a partir das isotermas de dessorção com N_2 à 77K, de acordo com o método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

A composição química do argilomineral foi determinada a partir de métodos clássicos de análise química (Si e H_2O por gravimetria; Al por complexometria com EDTA; Fe e Ti por espectrofotometria).

3.1.3 - Ativação Ácida da Caulinita

A ativação ácida da caulinita foi realizada de acordo com a metodologia indicada por Silva & Garla (1999b). Da amostra de caulinita obtida do caulim natural, pelo processo de separação granulométrica, retirou-se uma fração. Esta foi submetida a um tratamento térmico de 110°C por 12 horas. Após o qual, o material sofreu uma lixiviação ácida, em que se utilizou 20mL de ácido clorídrico (5N) por grama de caulinita, durante 1 hora, seguido de mais 1 hora em repouso. Realizou-se então uma filtração simples. O material foi lavado com água deionizada até atingir pH próximo do neutro e seco a 110°C.

3.1.4 - Caracterização da Caulinita sob Ativação Ácida

As análises por difração de raios-X para o argilomineral caulinita sob ativação ácida foram realizadas no mesmo difratômetro utilizado para a caulinita natural.

As análises de espectrometria na região do infravermelho para a caulinita ativada foram obtidas no mesmo espectrofotômetro utilizado para o argilomineral *in natura*.

As curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica para o material sob ativação ácida foram obtidas no mesmo termoanalisador utilizado para o mineral argiloso natural.

As análises de área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poros para a caulinita ativada foram feitas no mesmo analisador de adsorção gasosa utilizado para o material não-poroso natural.

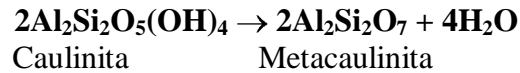
3.2 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MICROPOROSA

3.2.1 - Síntese da Zeolita NaP

A síntese da zeolita NaP foi realizada conforme metodologia descrita por Breck (1974) para obtenção da zeolita X, sendo realizadas algumas alterações para resultar na cristalização daquela zeolita. As seguintes etapas foram empregadas na síntese deste tipo de zeolita:

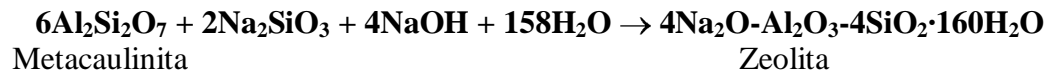
3.2.1.1 - Ativação Térmica da Caulinita

Uma quantidade do argilomineral caulinita foi transferida para um cadinho de platina. Este foi colocado em um forno mufla à 700°C, onde permaneceu durante 3 horas para ser efetivada a transformação da caulinita para metacaulinita, conforme a reação seguinte:



3.2.1.2 - Cálculo das Quantidades dos Materiais Utilizados na Síntese da Zeolita

O peso de cada material foi determinado a partir de cálculos estequiométricos, conforme a reação seguinte:



3.2.1.3 - Meio Reacional

Foi pesado 1g de metacaulinita. Este foi transferido para um becker de 120mL contendo 13g de água destilada, 0,3g de hidróxido de sódio (NaOH) e 1,11g de metassilicato de sódio. O becker foi mantido sob agitação magnética por 3h, à temperatura ambiente. O potencial hidrogenoiônico permaneceu alcalino durante todo o processo. A mistura obtida foi transferida para um frasco de teflon que foi colocado dentro de autoclave e introduzidos na estufa, à temperatura de 100°C, onde permaneceram por 7 dias.

Após 7 dias, a autoclave foi retirada da estufa e deixada resfriar até atingir a temperatura ambiente, sendo em seguida iniciada uma filtração simples, com posterior lavagem do aluminossilicato com água deionizada até ser atingido o pH neutro.

3.2.2 - Caracterização da Zeolita NaP

As análises por difração de raios-X para o material microporoso foram realizadas no mesmo difratômetro utilizado para a caulinita natural.

As análises de espectrofotometria na região do infravermelho para a zeolita NaP foram obtidas no mesmo espectrofotômetro utilizado para o argilomineral *in natura*.

As curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica para peneira molecular microporosa foram obtidas no mesmo termoanalisador utilizado para o mineral argiloso natural.

As análises de área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poros para a zeolita NaP foram feitas no mesmo analisador de adsorção gasosa utilizado para o material não-poroso natural.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeolita P foram obtidas no equipamento do museu Emílio Goeld.

3.3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA

3.3.1 - Síntese da Al-MCM-48

O procedimento para a síntese da Al-MCM-48 foi realizado como descrito por Schmidt et al. (1996).

3.3.1.1 - Meio Reacional

Foram pesados 14,9g do agente direcionador, brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}H_{33}Me_3NBr$). Este foi transferido para um becker de 500mL contendo 180,2g de água destilada e 2,48g de hidróxido de sódio (NaOH). O becker foi aquecido à temperatura de $36^{\circ}C \pm 1$, sob agitação mecânica. A solução foi agitada por 5min. Logo após os 5min, à solução inicial, foram adicionados 21,3g de tetraetilortossilicato e 1,1g de sulfato de alumínio octadecahidratado. A agitação prosseguiu por mais 55min, com temperatura de $36^{\circ}C \pm 1$. O potencial hidrogenoiônico permaneceu alcalino durante todo o processo.

O material obtido foi transferido para frascos de teflon que foram colocados dentro de autoclaves e introduzidos na estufa, à temperatura de $100^{\circ}C$, onde permaneceram por 72hs. Após este período, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas à temperatura ambiente, sendo em seguida iniciada uma filtração a vácuo, com posterior lavagem do aluminossilicato com água

destilada até ser atingido o pH neutro. O material foi seco à temperatura ambiente e guardado para a etapa seguinte.

3.3.1.2 - Remoção do Agente Direcionador

A calcinação da peneira molecular mesoporosa, para remoção do surfactante, foi feita por 7 horas, à temperatura de 540°C, sendo 1 hora sob nitrogênio e 6 horas sob ar.

3.3.2 - Caracterização da Al-MCM-48

As análises por difração de raios-X para o material mesoporoso foram realizadas no mesmo difratômetro utilizado para a caulinita natural.

As análises de espectrometria na região do infravermelho para a Al-MCM-48 foram obtidas no mesmo espectrofotômetro utilizado para o argilomineral *in natura*.

As curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica para a peneira molecular mesoporosa foram obtidas no mesmo termoanalisador utilizado para o mineral argiloso.

As análises de área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poros para Al-MCM-48 foram feitas no mesmo analisador de adsorção gasosa utilizado para o material não-poroso natural.

3.4 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS

Para realização dos testes de adsorção dos materiais porosos, fez-se necessário realizar preliminarmente a seleção da concentração adequada do corante e a escolha do melhor método de separação de fases como: filtração simples, centrifugação ou sedimentação.

3.4.1 - Seleção da Concentração do Corante Catiônico

Nas experiências de adsorção foram efetuados preliminarmente alguns testes visando a seleção da concentração e comprimento de onda adequados para análise espectrofotométrica.

3.4.2 - Seleção do método de separação de fases

Realizaram-se testes para a verificação da melhor forma de se separar o sólido da solução, utilizando-se os métodos de filtração simples, centrifugação e sedimentação.

3.4.3 - Execução dos Testes de Recuperação

Preparou-se uma solução de azul de metileno 6ppm. A esta solução foi adicionado 0,05g de cada material poroso (caulinita com ativação ácida, zeolita NaP e Al-MCM48) deixando-se sob agitação magnética por 20min. Repetiu-se o procedimento para os tempos de 40, 60, 120min. Ao término destes períodos as soluções foram centrifugadas por 5min. e deixadas em repouso para sedimentação por 48hs.

Passado-se este tempo, transferiu-se as soluções sobrenadantes para um recipiente para posteriores leituras de absorvâncias.

Uma curva de calibração (Figura 10) foi confeccionada a partir de soluções de azul de metileno nas seguintes concentrações: 0ppm, 0,6ppm, 1,2ppm, 1,8ppm.

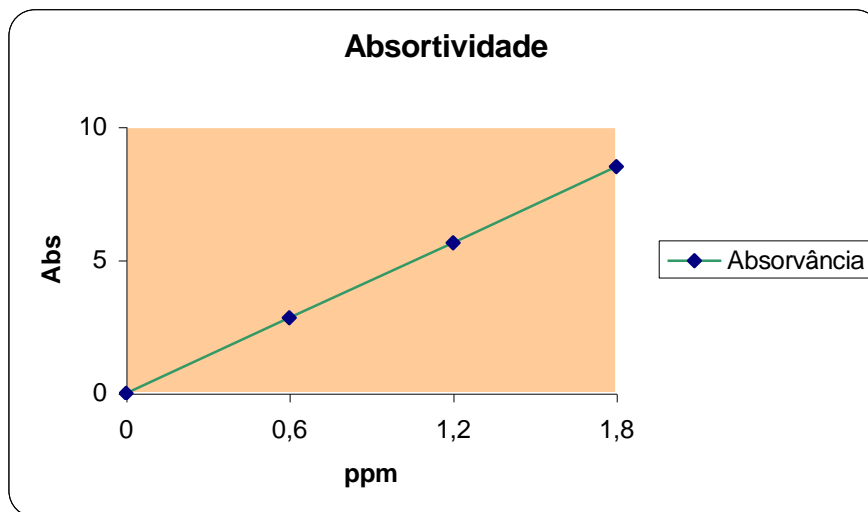


Figura 10. Curva de calibração empregada na análise espectrofotométrica do azul de metileno em $\lambda = 670 \text{ nm}$

3.5 - MÉTODOS EMPREGADOS NA CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

3.5.1 - Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Visível

A Espectrofotometria de absorção na região do visível (VIS), assim como outros métodos de absorção, baseia-se na lei fundamental chamada Lei de Beer que relaciona a absorvância e concentração de uma espécie absorvente. Quando um feixe de luz monocromática, previamente tornado plano-paralelo, penetra no meio absorvente, perpendicularmente às faces planas e paralelas desse meio, o decréscimo da energia radiante em função do trajeto óptico, b , e da concentração do material absorvente, C , obedece a uma progressão exponencial:

$$T = 10^{-A} = 10^{-abc}$$

onde T é a transmitância.

A absorvância é dada por:

$$A = abC$$

Em que a é a absortividade do absorvente. A absortividade é uma constante que depende do comprimento de onda da radiação e da natureza do meio absorvente. O produto da absortividade de um corpo pelo seu peso molecular denomina-se absortividade molar e representa-se pelo símbolo ϵ .

O gráfico das absorvâncias contra as concentrações será uma linha reta que passa pela origem das coordenadas. Esta relação é muito mais vantajosa do que a que se verifica entre a transmitância e a concentração. Por tal motivo, os instrumentos de medida dos espectrofotômetros estão também calibrados em valores da absorvância, embora o instrumento meça, na realidade a luz transmitida.

Os espectros de absorção molecular podem apresentar-se de diferentes formas. Tomam-se, em ordenadas, valores crescentes da absortividade molar, absorvância ou transmitância, numa escala linear ou logarítmica, contra valores crescentes do comprimento de onda, ou valores decrescentes da frequência.

Neste trabalho foram efetuadas determinações qualitativas e quantitativas através da espectrofotometria VIS. No caso da utilização de um adsorbato, foram avaliados os espectros de absorção e efetuadas determinações quantitativas, seguindo-se a Lei de Beer, antes e depois da adsorção, tendo-se como adsorventes os aluminossilicatos porosos.

3.5.2 - Técnicas de Análises Térmicas

O calor pode ser utilizado como reagente. Com efeito, quando submetida a uma larga faixa de temperaturas, a substância pode sofrer alterações físicas e químicas, reagir com os componentes do meio ambiente, perder água de cristalização, etc. Todas essas transformações são acompanhadas pela perda ou absorção de energia, sobre a forma de calor.

Algumas alterações envolvem a perda ou aumento do peso, e podem, igualmente, observar-se variações da condutibilidade elétrica ou termomecânica.

A velocidade e temperatura às quais os corpos sofrem as alterações físicas e químicas, à medida que vão sendo aquecidos e arrefecidos, bem como as correspondentes variações de energia e peso, constituem o objeto da termoanálise.

Na análise térmica diferencial (DTA), medem-se as diferenças de temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura (geralmente da amostra). Qualquer alteração que a amostra sofra resultará na liberação ou absorção de energia, com o correspondente desvio da sua temperatura, em relação à temperatura do material de referência. O gráfico desta temperatura diferencial (ΔT) contra a temperatura programada (T) à qual todo o sistema vai sendo sucessivamente submetido revela a temperatura a que ocorre a alteração da amostra, e se trata de um processo exo- ou endotérmico.

A análise termogravimétrica (TGA) fornece a medida quantitativa de qualquer variação do peso associada a uma alteração. Assim, por exemplo, a TGA permite registrar diretamente a perda de peso, em função do tempo ou da temperatura, devido à desidratação ou decomposição.

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da seqüência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de uma faixa definida de temperaturas, com velocidades que são uma função da estrutura molecular.

As variações de peso resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações físicas e químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados. A partir dessas curvas, obtêm-se dados que dizem respeito à termodinâmica e cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reação, finais e intermediários.

A análise termogravimétrica é, talvez, mais útil como complemento da análise térmica diferencial. Virtualmente todos os processos que implicam variação de peso absorvem ou liberam energia, pelo que podem ser medidos por intermédio da DTA; pelo contrário, nem todos os processos que há variação de energia são acompanhados de variação de peso. Esta diferença entre as duas técnicas permite estabelecer uma clara distinção entre alterações físicas e químicas, quando a amostra é submetida a ensaio pela DTA e TGA.

Em geral, cada substância fornece um termograma DTA em que o número, forma e posição dos diferentes picos endotérmicos e exotérmicos permitem a identificação qualitativa da substância. Quando ocorre uma alteração endotérmica, a temperatura da amostra mantém-se abaixo da de referência, devido ao calor absorvido por aquela. No termograma, o ponto inicial de uma mudança de fase ou reação química é aquele em que a curva começa a desviar-se da linha-base. Uma vez completada a transição, a difusão térmica reconduz rapidamente a amostra ao equilíbrio. O máximo (ou mínimo) de temperatura representa a temperatura para a qual se completa a reação.

Quando a inflexão não é nítida, pode obter-se um ponto reprodutível traçando uma reta tangente à linha-base e outra tangente ao ramo inclinado inicial da curva.

Os seguimentos endotérmicos representam em geral, alterações físicas e não químicas. As endotérmicas estreitas são indicativas de arranjos cristalinos, fusões ou transições no estado sólido, para corpos relativamente puros. Endotérmicas mais largas correspondem a diferentes comportamentos, desde a desidratação, variações de fases dependentes da temperatura, até fusão de polímeros.

O comportamento exotérmico (sem decomposição) está associado ao decréscimo da entalpia de uma fase ou sistema químico. As exotérmicas estreitas indicam, habitualmente,

cristalização (ordenação) de um sistema metastável, quer se trate de um composto orgânico sobre arrefecido, ou de um composto inorgânico, polímero amorfo ou líquido, quer de reforço da energia armazenada em resultado de tensão mecânica. As exotérmicas largas representam reações químicas, polimerização ou secagem de resinas termofixas. As exotérmicas como decomposição podem ser estreitas ou largas, consoante a cinética do comportamento. No caso dos explosivos e propulsores, são afiladas, enquanto, na combustão e decomposição oxidativa, são geralmente largas.

3.5.3 - Aspectos Texturais:

Medidas de adsorção de um gás inerte sobre a superfície interna de um sólido podem fornecer informações sobre a natureza do seu sistema de poros. Medidas experimentais são efetuadas a partir da quantidade de gás adsorvido por uma amostra do sólido enquanto se varia a pressão parcial do gás, mantendo-se a temperatura constante. Obtem-se assim a isoterma de Langmuir. O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e é reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento da pressão. A porosidade do sólido pode causar o aparecimento de ciclos de histerese porque o mecanismo na dessorção passa a ser diferente do que ocorre na adsorção. O tratamento de Langmuir pressupõe que somente uma camada de gás é adsorvida sobre a superfície e que os sítios de adsorção são todos equivalentes. Brunauer, Emmet e Teller mostraram que é possível estender a racionalização de Langmuir para o caso de várias camadas sendo adsorvidas, utilizando uma equação que ficou conhecida como equação de BET (Adamson, 1990).

3.5.4 - Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho

A região infravermelha do espectro eletromagnético estende-se desde o extremo vermelho do visível até a região das microondas, ou seja, a zona que abrange os comprimentos de onda compreendidos entre 0,7 e 500 μm ; em número de ondas, os seus limites serão 14.000 cm^{-1} e 20 cm^{-1} . A banda espectral mais utilizada corresponde ao infravermelho médio, que cobre as frequências de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (50 a 2,5 μm).

A espectroscopia no infravermelho diz respeito aos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula. Por interação com a radiação infravermelha, uma

parte da radiação incidente é absorvida, para determinados comprimentos de onda. A multiplicidade de vibrações que ocorrem simultaneamente origina um espectro de absorção extremamente complexo, característico dos grupos funcionais compreendidos na molécula, assim como da configuração geral dos átomos desta.

Para que se dê a absorção da radiação infravermelha, têm de realizar-se duas condições fundamentais. Em primeiro lugar, a energia da radiação tem de coincidir com a diferença de energias entre os estados excitado e fundamental da molécula; a energia radiante será, então, a absorvida pela molécula, aumentando a sua vibração natural. Em segundo lugar, a vibração tem de acarretar uma alteração do momento dipolar elétrico.

As vibrações de deformação determinam a absorção de radiações de menor número de onda do que os modos fundamentais de estiramento.

A técnica da “pastilha” consiste em misturar a amostra finamente pulverizada (~1mg) com brometo de potássio em pó (200mg), e comprimir a mistura numa matriz onde possa fazer-se o vácuo, a pressão suficiente (5.000-10.000Kg/cm²) para produzir um disco transparente. O brometo de potássio torna-se perfeitamente plástico a alta pressão e amolda-se de modo a formar um disco límpido. Para a trituração e mistura, aconselha-se um moinho de esferas vibrantes.

Pode usar-se outros halogenetos alcalinos, particularmente o iodeto ou brometo de cézio, para medidas a maiores comprimentos de onda. É fundamental uma boa distribuição da amostra na matriz, que deve estar completamente isenta de umidade.

Em muitos casos, a interpretação do espectro infravermelho, baseada nas frequências características, não será suficiente para permitir a identificação definitiva de um composto totalmente desconhecido, mas poderá, provavelmente, a partir dela, deduzir-se o tipo ou classe desse composto.

Neste trabalho, as análises através de espectroscopia IV forneceram espectros FTIR característicos dos materiais mesoporosos, além do aparecimento das vibrações típicas da molécula triatômica de água. Uma importante propriedade desses materiais, assim como de outros aluminossilicatos, é sua acidez. Informações sobre a natureza de sítios ácidos em sólidos é essencial para a avaliação de seu potencial catalítico. O espectro vibracional da piridina ou

amônia adsorvida numa superfície ácida sofre variação de acordo com o tipo de sítio ácido em que se encontra ligada. Através dessas variações é possível determinar a proporção entre os sítios ácidos de Bronsted e os de Lewis existentes. (Luna & Schuchardt, 1999)

3.5.5 - Difração de Raios-X

Quando a excitação de um átomo conduz à remoção do elétron de uma camada interior, o átomo regressa habitualmente ao estado fundamental por transferência de um elétron das camadas exteriores para a interior, e conseqüente emissão de energia sob a forma de raios-X, ou seja, fótons altamente energéticos e de pequeno comprimento de onda, da ordem de alguns décimos de angström a alguns angströms. Eventualmente, será capturado um elétron livre pelo íon assim formado.

Há diversos métodos analíticos baseados no emprego dos raios-X. Um dos métodos utiliza a difração dos raios-X ao nível dos planos de um cristal (análise por difração). Este método baseia-se no caráter ondulatorio dos raios-X e na regularidade da distância entre os planos de um cristal. Embora os métodos por difração possam ser usados em análise quantitativa, são habitualmente utilizados na determinação qualitativa das fases cristalinas.

Obtém-se uma radiação virtualmente monocromática ou reflexão dos raios-X em planos cristalinos. A relação entre o comprimento de onda do feixe de raios-X, o ângulo de difração θ e a distância entre cada grupo de planos atômicos da rede cristalina, d , é dada pela equação de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$

em que m representa a ordem de difração.

Para examinar o espectro de difração de uma amostra, o cristal analisador é montado num goniômetro, e roda ao longo da região angular desejada.

A banda de comprimento de onda utilizada com os diversos cristais analisadores é condicionada pela distância d entre os planos do cristal e pelos limites geométricos de rotação do goniômetro.

Cada átomo de um cristal difrata em todas as direções o feixe de raios-X que sobre ele incide. Como, mesmo os menores cristais contêm um grande número de átomos, a probabilidade de que estas ondas difratadas interferissem construtivamente seria praticamente nula, se não fosse o fato de que, nos cristais, os átomos estão dispostos de uma forma regular e repetitiva.

A condição para que se observe a difração de um feixe de raios-X pelo cristal é dada pela equação de Bragg. Os átomos exatamente localizados sobre os planos cristalinos são os que mais contribuem para a intensidade do feixe difratado; em contra partida, os átomos situados exatamente à meia distância entre os planos provocam a máxima interferência destrutiva; finalmente, os átomos que se situam em qualquer ponto intermédio interferem construtiva ou destrutivamente consoante a sua localização exata, mas o seu efeito é inferior ao respectivo máximo. Além disso, a capacidade de difração de um átomo, para os raios-X, depende do número de elétrons que aquele possui.

Assim, a posição dos feixes difratados por um cristal depende apenas das dimensões e forma da unidade repetitiva deste e do comprimento de onda do feixe incidente de raios-X. Quanto às intensidades dos feixes difratados, dependem, igualmente, do tipo de átomos presentes no cristal e sua localização na unidade fundamental repetitiva, a célula-unitária. Não há, portanto duas substâncias que tenham exatamente o mesmo modelo de difração. É considerada tanto a direção como a intensidade de todos os feixes difratados; nota-se, porém, que alguns compostos orgânicos complexos, semelhantes, possuem modelos quase idênticos.

O modelo de difração pode, portanto, considerar-se como que a “impressão digital” de um composto cristalino, e é possível identificar individualmente os componentes cristalinos de uma mistura.

No método do cristal rotativo, a radiação monocromática X incide sobre um único cristal que roda em torno de um de seus eixos; os feixes refletidos aparecem sob a forma de manchas na superfície de cones co-axiais em relação ao eixo de rotação.

No método do pó, o cristal é substituído por um grande número de cristais muito pequenos disposto ao acaso, será produzido um cone contínuo de raios difratados.

Este método apresenta, no entanto, algumas diferenças importantes, em relação ao do cristal rotativo. Os cones obtidos com um só cristal não são contínuos porque os feixes difratados só se formam em certos pontos do cone, enquanto, no método do pó, os cones são contínuos. Além disso, enquanto os cones obtidos com o cristal único são uniformemente espaçados, entorno do nível zero, os cones produzidos pelo método do pó são determinados pelas distâncias entre os planos principais e não são uniformemente espaçados.

3.5.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Os fundamentos teóricos sobre a análise instrumental por microscopia eletrônica de varredura, representada pela sigla MEV ou SEM (Scanning Electron Microscopy), são explicados de forma bem didática por England (1991). Este método analítico apresenta algumas semelhanças com a microscopia óptica com luz refletida (MOLR). A diferença é que no MEV é utilizado um feixe de elétrons para a formação de imagens em vez da luz visível. A fonte de elétrons provém de um catodo sob a forma de um filamento de W. Com aplicação de alta voltagem vai ocorrer emissão de elétrons a partir do catodo em direção ao anodo, onde ocorre desaceleração dos elétrons e em conseqüência uma diferença de potencial na ordem de 0,5 a 5KV, dependendo do tipo de instrumento. O feixe de elétrons atravessa uma coluna, sob alto vácuo ($P < 1$ milipascal), e segue em direção a amostra. Esta assembléia de elétrons atua como lente eletrostática na produção de imagens. Lentes condensadoras eletromagnéticas, na coluna, são usadas para focalizar o feixe de elétrons. O fluxo de elétrons passa por lentes objetivas e os sinais, produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra, são coletados por detectores de raios-X. Materiais com baixo ponto de fusão e altamente voláteis, tais como materiais contendo enxofre elementar, mercúrio e bromo e óleos não podem ser analisados devido aos riscos de contaminação da coluna de elétrons. A contaminação causa perda de resolução, problemas no vácuo e aparecimento de picos estranhos no espectro de raios-X.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA NATURAL E ATIVADA

4.1.1 - Dados de DRX e DTA-TG das Amostras de Caulinita

Comparando-se os dados de DRX entre a amostra da fração argila deste trabalho, obtida a partir do caulim do Rio Capim, com os da caulinita padrão de Bailey (1980), verifica-se em princípio que não há praticamente nenhuma divergência entre os valores das principais distâncias interplanares (Tabela 1), indicando deste modo que a amostra analisada é constituída predominantemente por caulinita. O difratograma desta amostra (Figura 11) coloca em evidência a elevada pureza da caulinita da região do Rio Capim (CRRC). As reflexões com valores de 2θ próximos de 24° ($d = 3,695\text{\AA}$), $28,5^\circ$ ($d = 3,13\text{\AA}$) e 48° ($d = 1,19\text{\AA}$), que aparecem com intensidades relativas (I/I_0) bem baixas nesta figura, podem indicar a presença de traços de quartzo e oxi-hidróxidos de ferro. Entretanto torna-se duvidoso afirmar a presença destes minerais, haja vista aos baixos valores de I/I_0 observados (valores inferiores a 5%). Deste modo a figura 11 pode ser considerada como um padrão de DRX para caulinita.

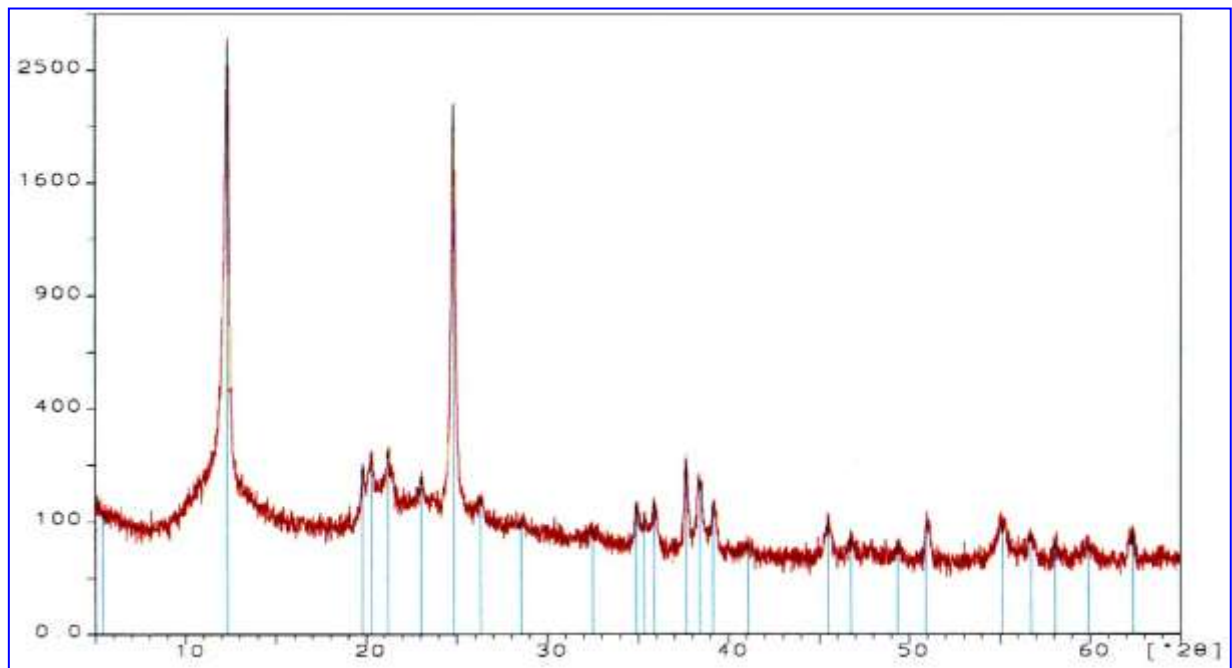


Figura 11. Espectro de difração de raios-X para a amostra de caulinita da região do rio Capim. Radiação $\text{Cu}(K\alpha)$.

Tabela 1. Padrões de DRX da caulinita. Dados observados por Bailey (1980) e os da fração argila do caulim do Rio Capim (CRRC).

2θ	I/I_0 (obs.)	hkl	d (obs.)	d (CRRC)
12,35	>100	001	7,16	7,16
19,85	40	020	4,46	4,47
20,37	50	$\bar{0}10$	4,36	4,36
21,25	50	$1\bar{1}\bar{1}$	4,18	4,18
23,06	40	$02\bar{1}$	3,85	3,85
24,86	>100	002	3,57	3,58
26,37	40	111	3,37	3,37
32,46	30	022	2,75	2,75
34,92	60	130	2,56	2,56
35,90	80	200	2,49	2,49
37,67	60	003	2,38	2,38
38,37	90	$\bar{1}\bar{3}1$	2,34	2,34
39,19	80	131	2,29	2,30
41,12	30	201	2,19	2,20
45,51	60	132	1,99	1,99
46,83	40	132	1,94	1,94
49,50	40	202	1,84	1,84
51,01	40	004	1,78	1,79
55,00	70	133	1,66	1,66
56,77	60	151	1,62	1,62
58,08	40	134	1,58	1,59
59,00	50	313	1,54	1,54
62,28	80	331	1,49	1,49

Na caulinita sob ativação ácida foi verificado que as posições dos picos ao longo de $2\theta = 5-65^\circ$ permaneceram constantes (Figura 12). Por outro lado foi observado em trabalhos anteriores (Ferreira et al., 2001) decréscimo nas intensidades relativas (I/I_0) dos picos de acordo com o aumento da concentração do ácido usado no processo de ativação ácida para CRRC (Figura 13). Este decréscimo, segundo Silva & Garla (1999a), deve-se à tendência para a desorganização da estrutura da caulinita, pois com o aumento da concentração do ácido aumenta a remoção de alumínio na caulinita, como atestaram os resultados das análises químicas realizadas por estes autores em soluções provenientes de sucessivas lixiviações ácidas.

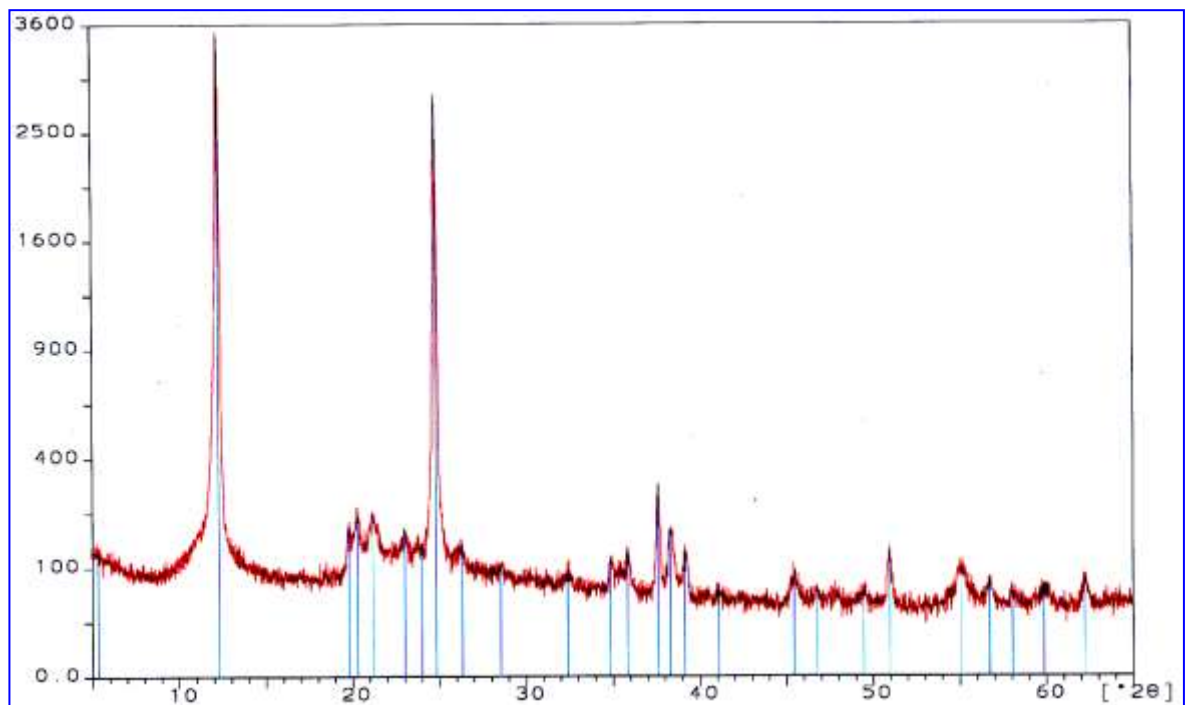


Figura 12. Espectro de difração de raios-X para a amostra de caulinita após ativação ácida. Radiação $\text{Cu}(K\alpha)$.

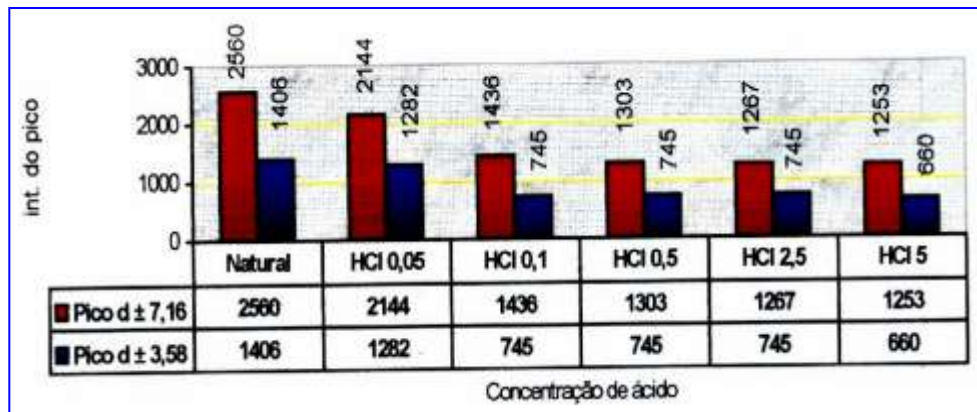


Figura 13. Gráfico e tabela da variação de intensidade (I/I_0) dos picos $d = \pm 7,16$ e $d = \pm 3,58$ em função da concentração do ácido. (Ferreira et al., 2001)

As curvas DTA-TG da caulinita *in natura* e sob ativação ácida são bem semelhantes. Observa-se através das Figuras 14 e 15 que a reação de desidroxilação, caracterizada pelo aparecimento do pico endotérmico, ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 500-600°C, onde o produto obtido foi a metacaulinita. Em temperaturas próximas a 1000°C observa-se um pico exotérmico que é resultante da transformação da metacaulinita em espinélio. A faixa de temperatura em que ocorreu a desidroxilação na amostra investigada é a mesma verificada para a desidroxilação da caulinita tomada como referência por Tan et al. (1986).

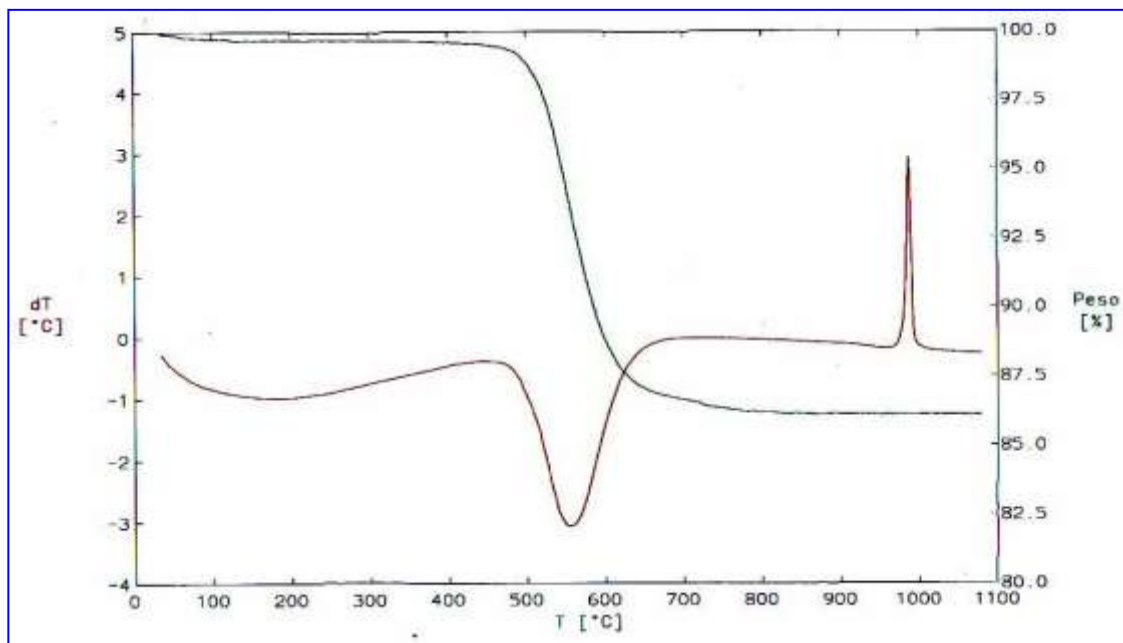


Figura 14. Curvas de DTA-TG para a caulinita do rio Capim. Velocidade de aquecimento de 20°C/min.

Na desidroxilação da CRRC (reação abaixo) ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 14%, obtendo-se nesse estágio de tratamento térmico cerca de 86% de resíduo que é representado pela metacaulinita.

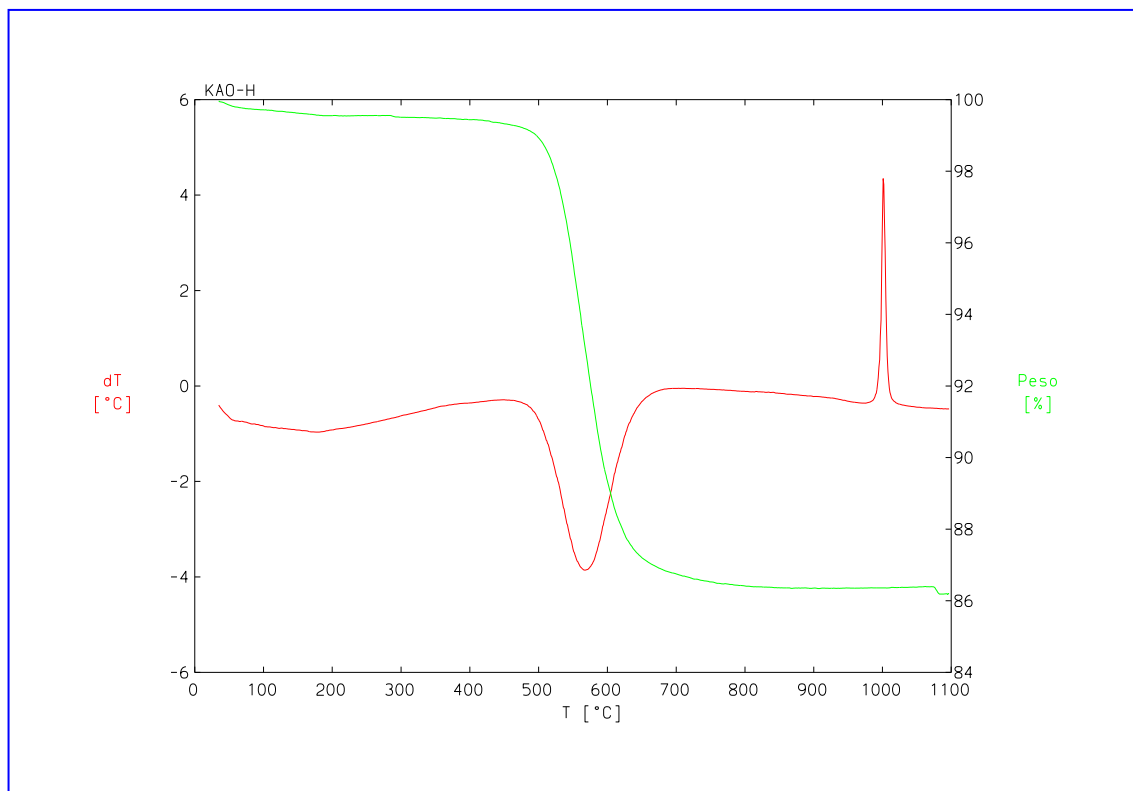
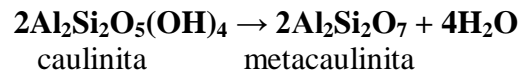


Figura 15. Curvas de DTA-TG para a caulinita após ativação ácida. Velocidade de aquecimento de 20°C/min.

A temperatura de desidroxilação (T_c) depende da presença de ferro, tanto livre como na estrutura da caulinita. Em amostras de caulinita contendo ferro, em concentrações significativas, o intervalo de T_c é superior ao referido acima, chegando ao máximo em 720-750°C (Murat et al., 1992). Em amostras com baixos teores em ferro, como da CRRC, já seria esperado ocorrer a desidroxilação entre 500-600°C. Este aspecto, que foi confirmado por DRX (Figura 16) tinha sido previsto a partir de estudos anteriores realizados por Chandrasekhar (1996) sobre a transformação da caulinita em metacaulinita, onde foram avaliados os dados de DRX dos materiais resultantes

dos tratamentos térmicos entre 500 a 900°C a partir de uma amostra de caulinita da Índia com 0,51% de Fe₂O₃ (Figura 17).

A metacaulinita mantém-se estável até aproximadamente 925°C. A partir desta temperatura vai ocorrer um rearranjo na estrutura da metacaulinita e conseqüente transformação para espinélio, que devido ao seu tipo de estrutura é também referido como γ Al₂O₃. Em T=1050°C o espinélio é convertido em mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) e/ou cristobalita, como indicam as reações seguintes:

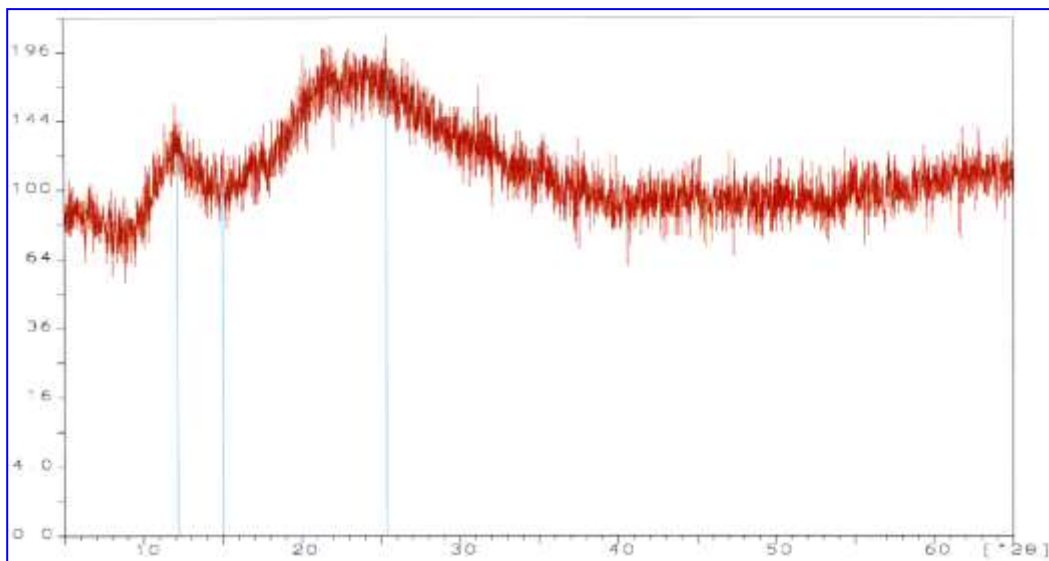
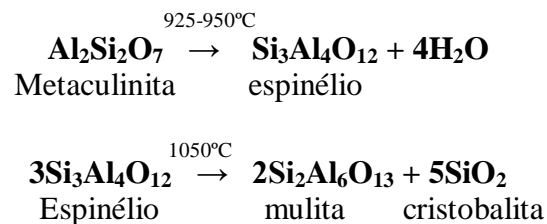


Figura 16. Espectro de difração de raios-X da caulinita após tratamento térmico a 700°C por 3h. Radiação Cu(K α).

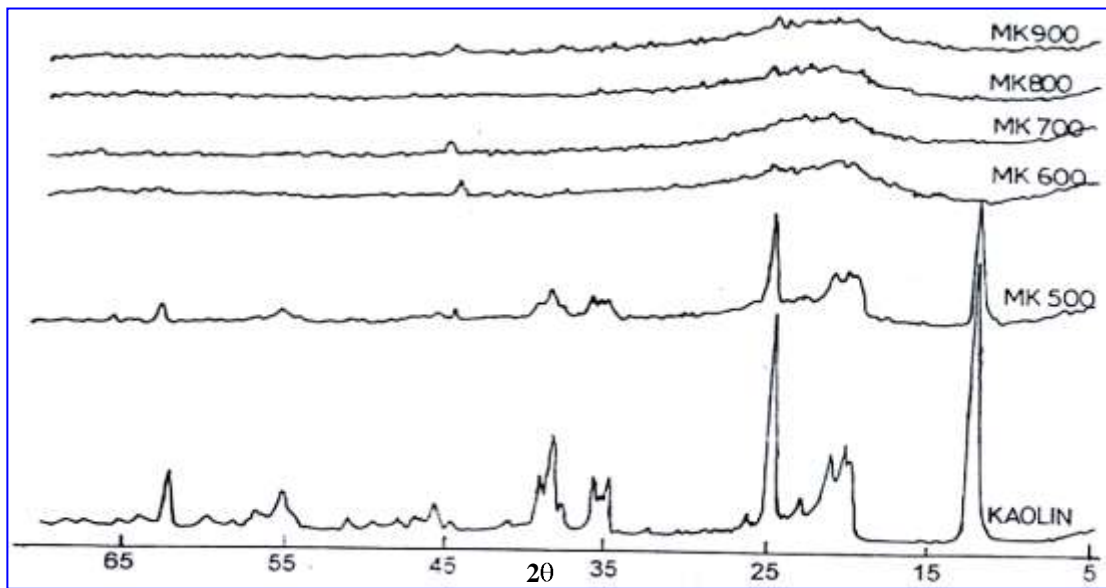


Figura 17. Espectros de difração de raios-X do caulim e metacaulins. Radiação $\text{Cu}(K\alpha)$ (Chandrasekhar, 1996)

4.1.2. Dados de FTIR das Amostras de Caulinita

Os minerais argilosos do grupo do caulim são caracterizados através de seus espectros IV pelas posições das bandas do grupo OH. A caulinita contém dois tipos de grupos OH. O primeiro é o grupo externo, designado como OuOH, e o segundo é o grupo interno, referido como InOH. As hidroxilas do grupo OuOH estão situadas no plano superior externo enquanto as hidroxilas InOH estão localizadas no plano inferior entre as folhas tetraédricas e octaédricas (Frost, 1997). Na caulinita da Geórgia foi observado três vibrações de alta frequência (ν_1, ν_2 e ν_3), na região compreendida entre $2900\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, referentes ao grupo OuOH (Johnston et al., 1990). Os dois grupos OH apresentam suas vibrações de estiramento no intervalo $2900\text{-}3694\text{ cm}^{-1}$, sendo as do grupo OuOH bem próximas umas das outras, e a vibração de estiramento InOH em 3620 cm^{-1} (Farmer, 1974; Frost, 1997). No espectro FTIR da CRRC (Figura 18) observa-se que algumas vibrações de estiramento dos grupos OuOH e InOH se confundem com as vibrações de estiramento da molécula de água (estiramento simétrico em 3650 cm^{-1} e estiramento anti-simétrico em 3760 cm^{-1}) adsorvida na CRRC. As outras vibrações de estiramento da CRRC estão bem definidas e aparecem como pequenos ombros em 2926 e em 3441 cm^{-1} . Foi observado para a caulinita do Rio Pardo (Silva & Garla, 1999a) o aparecimento de uma banda em 1390 cm^{-1} atribuída ao grupo OH, mas não foi citado a que grupo OH pertence esta vibração. Na CRRC essa

banda aparece em 1384cm^{-1} e de acordo com informações obtidas na literatura (Farmer, 1974; Frost, 1997) deve corresponder a vibração de deformação do grupo OuOH . As vibrações referente às bandas de deformação do grupo InOH da CRRC aparecem em 914cm^{-1} e 790cm^{-1} , sendo assim bem semelhantes aos valores indicados por Chandrasekhar (1996), conforme mostram os dados da Tabela 2, onde observa-se também valores de número de onda correspondentes a outras vibrações pertencentes às ligações Si-O e Al-O na caulinita *in natura* e calcinada em diferentes temperaturas.

Tabela 2. Números de onda (cm^{-1}) característicos de vibrações da CRRC e calcinada a 700°C comparados com os da caulinita de Kerala-India, *in natura* e calcinada no intervalo de $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (Chandrasekhar, 1996)

Amostra/origem	Si-O do SiO_4	($\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$)-H do $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$	$\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ do $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$	$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ do AlO_4
Caulinita Kerala-India (CKI)	1114m, f 1096m, om, 1072f, L 1060f, om 1035f, 1012f, 794m, 752m 693m, 471f	938m, om 914m, f 789m, om	540f	—
CRRC	1103, 1039, 790, 755, 698, 470	914, 790	535	—
CKI-500	1067f, L 467m, 692om	910fr, om	539fr, om	815 L
CKI-600	1089f, L 692om, 458m	—	539fr, L	816m, L
CKI-700	1097f, L, 692om, 464m	—	539fr, L	816 L
CRRC-700	—	—	—	—
CKI-800	1100f, L 692fr, om 875br, 467m	—	—	816 L
CKI-900	1092f, L, 692fr 875fr, L, 467m	—	—	—

Onde f=forte, m=média, fr=fraca, om=ombro, L=larga

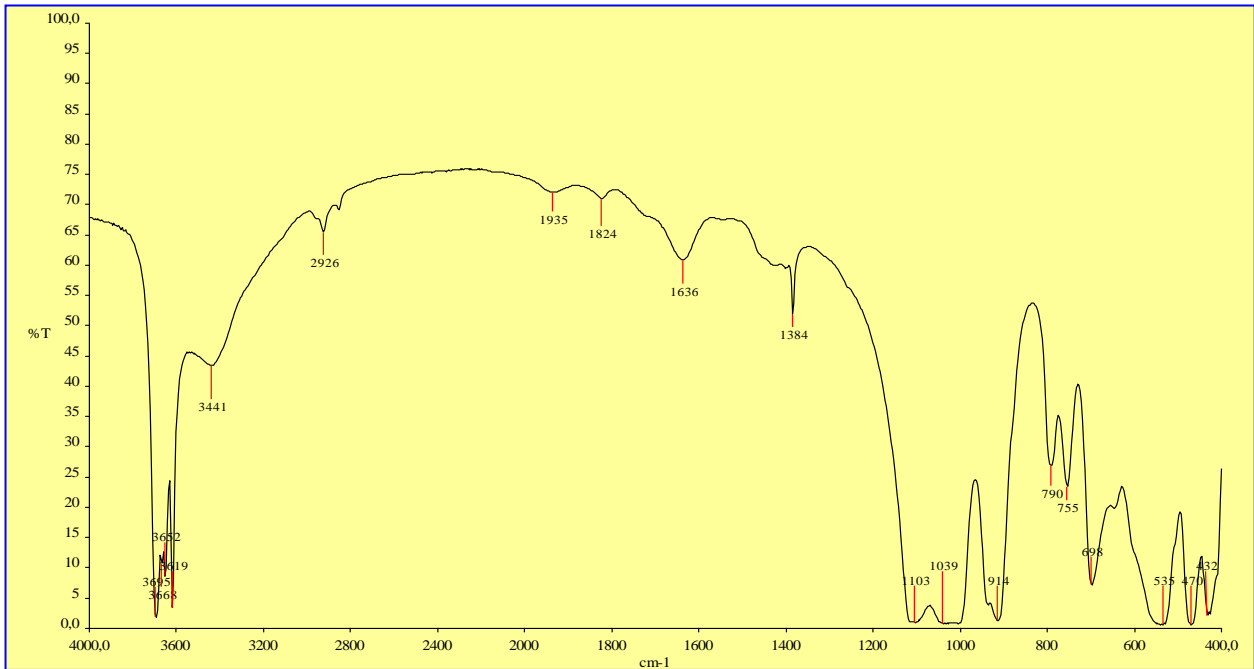


Figura 18. Espectro no infravermelho da caulinita do rio Capim. Pastilha de KBr.

No espectro FTIR da CRRC sob ativação ácida (Figura 19) observa-se como principais diferenças, em relação à CRRC *in natura*, a ausência da banda correspondente à vibração OuOH e decréscimo das intensidades das bandas correspondentes às vibrações de estiramentos, tanto OuOH como InOH . No espectro FTIR da caulinita sob ativação térmica, a metacaulinita, designada aqui MCRRC (Figura 20), observa-se o decréscimo acentuado nas intensidades das bandas correspondentes às vibrações de estiramento dos grupos OuOH e InOH e um leve aumento nas intensidades das bandas correspondentes às vibrações de deformação, tanto as dos grupos OuOH e InOH da caulinita e a de deformação da molécula de água (H_2O de umidade) em 1636cm^{-1} . Estes aspectos observados no espectro FTIR da metacaulinita indicam que a reação de transformação caulinita \rightarrow metacaulinita a 700°C , durante 3h, não foi completa, conforme já tinha sido verificado através de DRX.

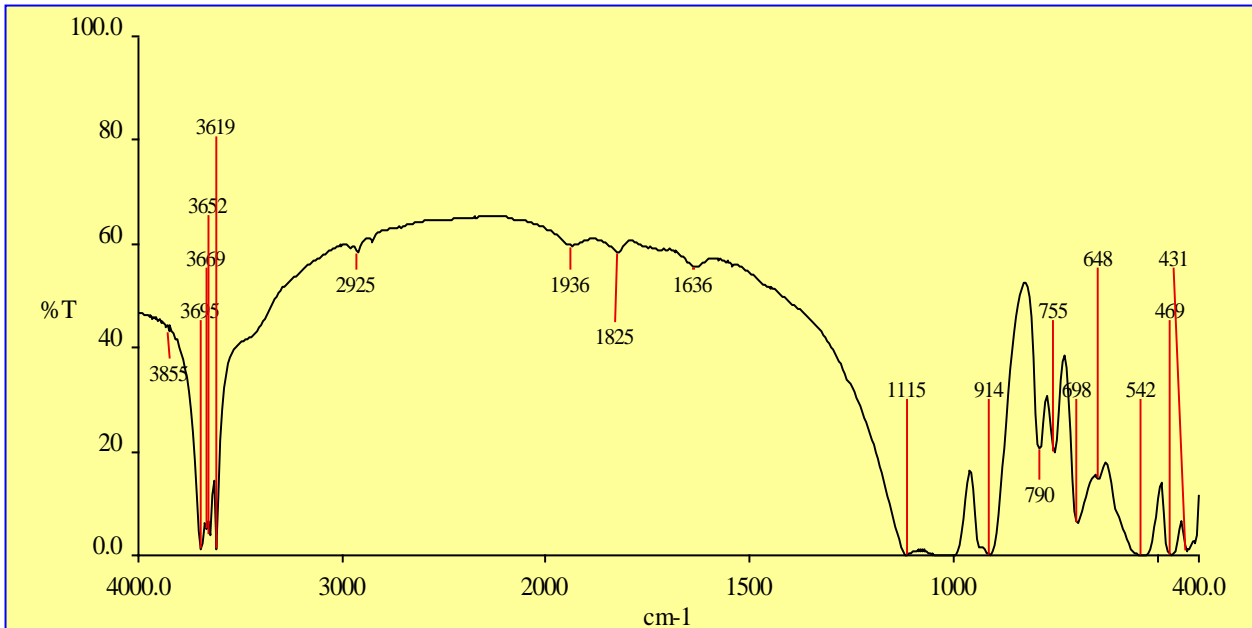


Figura 19. Espectro no infravermelho da caulinita após ativação ácida. Pastilha de KBr.

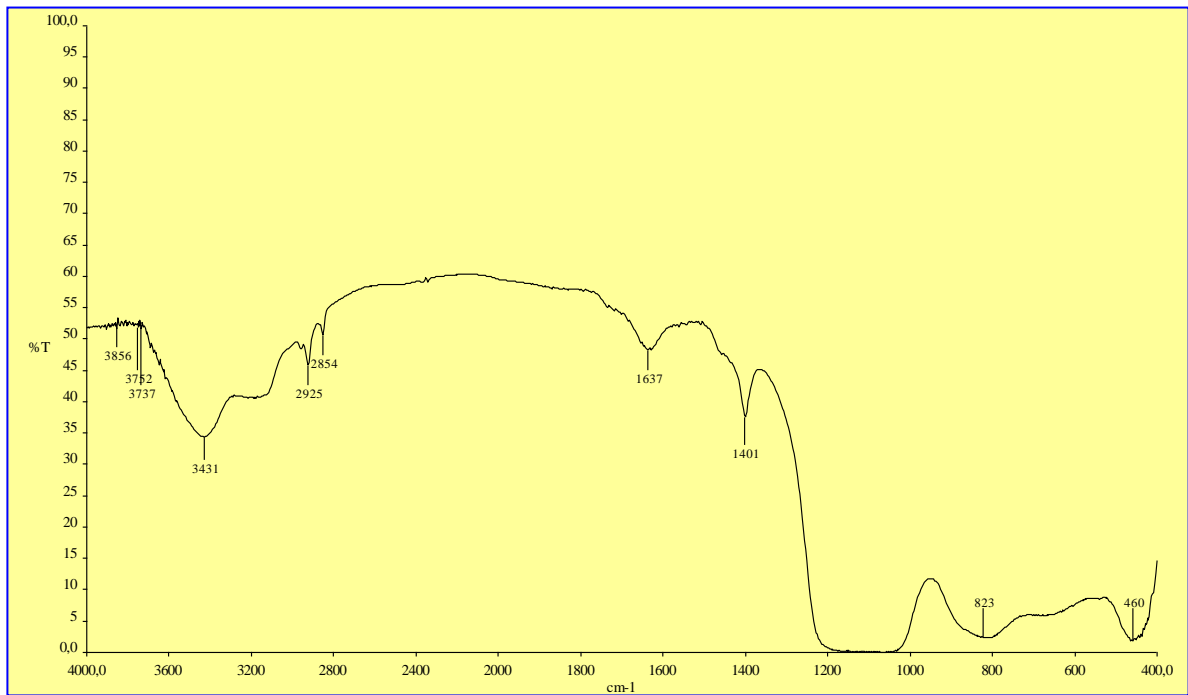


Figura 20. Espectro no infravermelho da metacaulinita após tratamento térmico a 700°C por 3h. Pastilha de KBr.

4.1.3 - Composição Química e Alguns Parâmetros Físico-Químicos das Amostras de Caulinita

Os dados sobre a composição química e algumas propriedades físicas da fração argila da amostra analisada de caulim da região do Rio Capim (Tabela 3), mostram que esta amostra é composta predominantemente por SiO_2 e Al_2O_3 , sendo estes teores apenas levemente inferiores aos da caulinita da Geórgia, que é geralmente tomada como de referência internacional (Frost, 1997). As impurezas presentes, representadas pelos teores de TiO_2 e Fe_2O_3 , são inferiores aos da caulinita da Geórgia e bem próximos ao da CKI, indicando assim elevada pureza para a caulinita da região do Rio Capim. A área específica da caulinita natural é compatível ao da caulinita determinada por Santos (1975) e inferior aos citados na literatura, sendo 17,5 % menor do que o da caulinita da Geórgia e bem distante ao valor da do Rio Pardo. Os valores obtidos para a caulinita sob ativação ácida demonstram que houve um aumento na área específica, no volume de poro e diâmetro de poro deste material. O aumento da área específica foi de 31,23% para o material ativado.

Tabela 3. Composição química e alguns parâmetros físico-químicos da caulinita da região do Rio Capim e de outros locais.

Amostra	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	H_2O^+ (%)	A_S (m^2/g)	V_P (cc/g)	D_P (Å)
Caulinita Rio Capim	41,31	42,89	0,49	0,40	13,91	12,40	0,02	69,30
Caulinita da Geórgia	47,40	50,20	1,40	0,6	-	9,90	0,09	-
Caulinita Rio Capim Ativ. Ácida (HCl 5M)	-	-	-	-	-	16,27	0,03	74,23
Caulinita Estudada por Santos (1975)	-	-	-	-	-	12,00	-	-
Caulinita Rio Pardo Ribeirão Preto (Silva & Garla, 1999a)	34,85	43,82	1,18	2,66	-	61,00	-	-
Caulinita Rio Pardo ativ. Ácida FA-76 (HCl 5M)	-	-	-	-	-	78,00	-	-
CKI Chandrasekhar (1996)	38,90	45,90	0,49	0,51	13,80	-	-	-

4.2 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEOLITA NaP A PARTIR DA CRRC

4.2.1 - Síntese da Peneira Molecular Microporosa NaP

A zeolita sódica P, com fórmula molecular simplificada $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, com baixa razão Si/Al (Si:Al= 1:1), designada NaP, é estruturalmente equivalente à zeolita natural Gismondina (Albert et al., 1998). O método utilizado na síntese da zeolita NaP, tendo como fonte de Si e Al o mineral argiloso do grupo do caulim, foi bem diferente do aplicado por Temuujin et al. (2002). No presente trabalho foi utilizado uma amostra adequada de MCRRC com razão Si/Al = 0,75, obtida a partir da calcinação a 700°C. Esta amostra foi tratada com solução de NaOH em presença de meta-silicato de sódio (Na_2SiO_3) a fim de alcançar a razão Si:Al = 1. A mistura foi tratada hidrotermalmente a 100°C durante 7 dias. O material resultante foi lavado, filtrado e seco a temperatura ambiente. No método de Temuujin et al. (2002) foi empregado o espinélio (produto da calcinação da caulinita acima de 925°C) como fonte de Si e Al, proveniente de uma amostra de caulinita com razão Si:Al = 0,70. Em seguida foi feita lixiviação com NaOH em uma quantidade adequada de espinélio. A solução resultante da lixiviação alcalina apresentou a seguinte composição química: Na = 42,5; Si = 2,56; Al = 0,65g/L. Esta solução, com razão Si:Al= 3,94 foi tratada a 100°C por 12, 24, 42 e 72 h e a 150°C por 24, 48 e 72 h.

4.2.2 - Dados de DRX e MEV da Zeolita NaP

O material sintetizado cristalizou conforme o esperado, o que pode ser comprovado através dos difratogramas gerados por este material e os encontrados na literatura (Figuras 21-23 e Tabela 4). Pela reflexão (310) em $d = 3,18\text{Å}$, correspondendo a $2\theta = 28^\circ$ ficam evidenciadas que as condições de síntese e a procedência da caulinita utilizadas favorecem a formação da zeolita P cúbica e não a tetragonal, pois não há um desdobramento deste sinal, o que seria um indicativo da presença da tetragonal em $2\theta = 3,16$ e $3,18^\circ$. O teor de ferro no argilomineral também tem influência sobre o produto obtido (Murat et al., 1992). Percebe-se também a presença do feldspatóide hidroxisodalita ($4\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) pelas reflexões em 2θ aproximadamente 25, 32 e 36°, mas em quantidade insignificante, o que pode ser justificado pela presença de um excesso de Na_2O no meio reacional. (Breck, 1974)

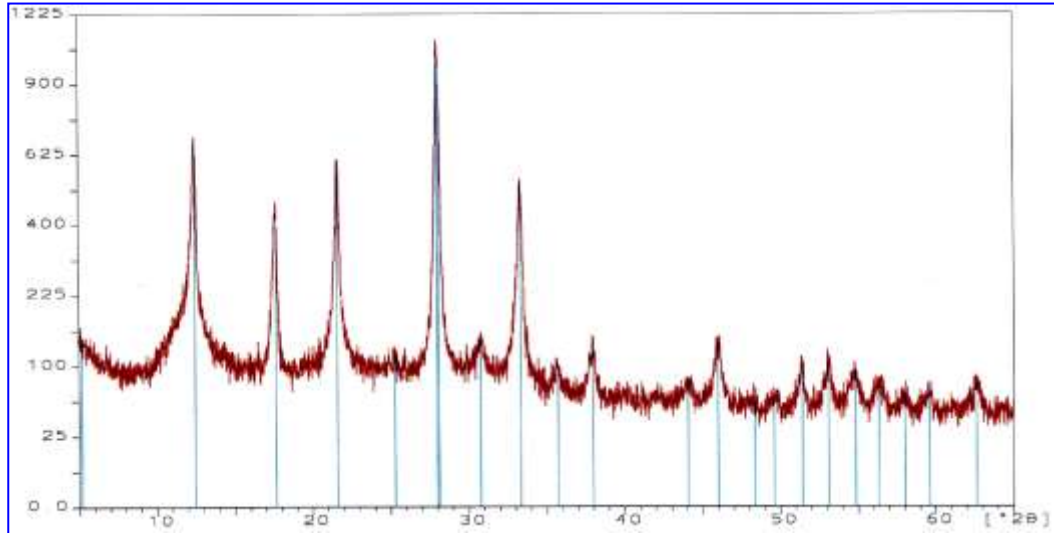


Figura 21. Espectro de difração de raios-X da zeolita P sintetizada a 100°C por 7 dias. Radiação Cu(K α).

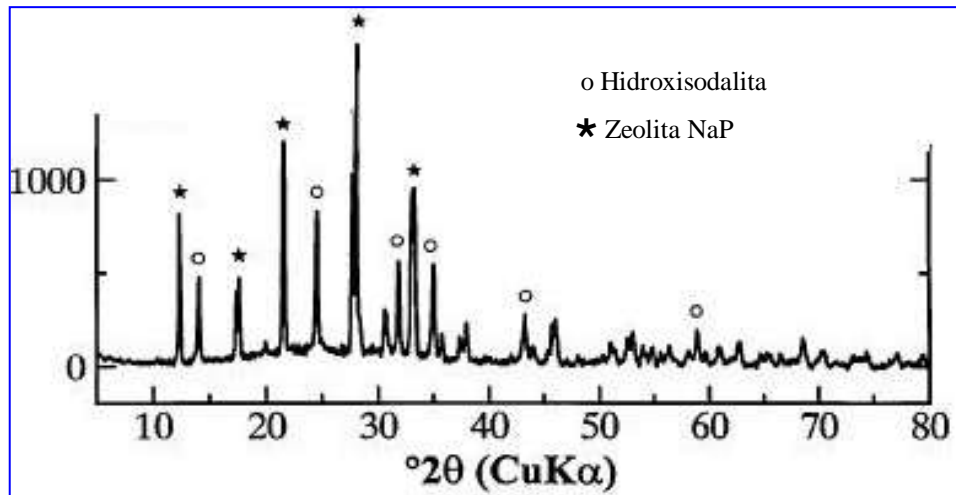


Figura 22. Espectro de difração de raios-X da zeolita P sintetizada a 100°C, 72h. (Temuujin et al., 2002)

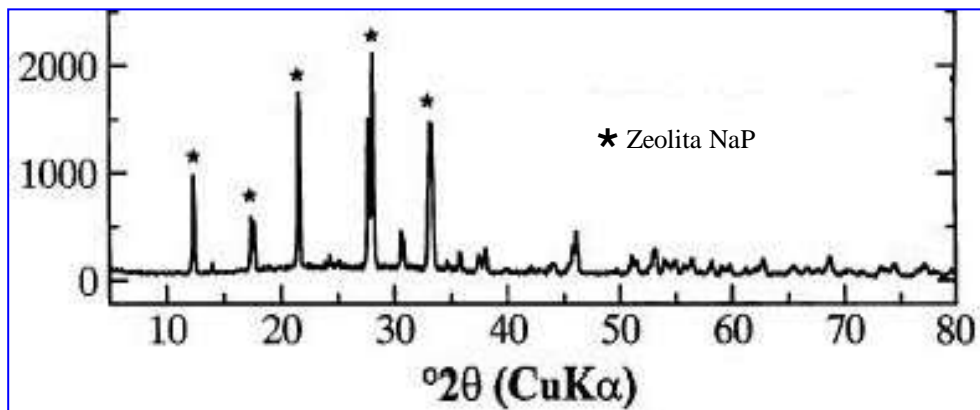


Figura 23. Espectro de difração de raios-X da zeolita P sintetizada a 150°C, 72h. (Temuujin et al., 2002)

Tabela 4. Padrões de DRX da zeolita P_C. Dados observados por Breck (1974) e os obtidos da zeolita NaP sintetizada (NaP).

<i>d</i> (obs.)	<i>d</i> (NaP)	<i>I/I</i> ₀ (obs.)	<i>I/I</i> ₀ (NaP)	<i>hkl</i>
7,10	7,10	55	58,9	110
5,01	5,01	35	34,1	200
4,10	4,10	55	51,1	211
3,16	3,18	100	100	310
2,67	2,68	55	48,3	321
2,52	2,51	5	3,4	400
2,36	2,36	7	6,2	411, 330
2,05	2,05	5	2,6	422
1,97	1,97	10	8,9	510, 431
1,77	1,77	7	5,1	440
1,72	1,72	7	5,7	530, 433
1,67	1,67	7	4,8	600, 422

A presença de hidroxisodalita é muito comum na síntese de zeólitas a partir de caulinita, como fonte de Si e Al, tratada hidrotermalmente em presença de solução de NaOH (Chandrasekhar, 1996). Foi reportado por Murat et al. (1992) que a hidroxisodalita é produzida junto com a zeolita 4A quando a caulinita é calcinada na faixa de 500-900°C e com a zeolita NaP quando a caulinita é calcinada em $T > 900^{\circ}\text{C}$. Neste trabalho a hidroxisodalita, em baixa proporção, foi produzida junto com a zeolita P quando a caulinita foi calcinada a 700°C. É possível que nesta temperatura a metacaulinita ainda não estivesse tão reativa, pois a zeolita P produzida não apresentou alta cristalinidade, como pode ser verificado pelas largas reflexões desse padrão de DRX (Figura 21).

No trabalho realizado por Temujjin et al. (2002), o tempo de síntese permaneceu constante (72h), mas as temperaturas utilizadas foram de 100 e 150°C. Pelo difratograma obtido observou-se que a 100°C a hidroxisodalita prevalece sobre a zeolita P, mas a 150°C a zeolita P é

praticamente a única fase existente, o que evidencia a influência do tempo e temperatura para a formação do produto final. Neste trabalho a temperatura utilizada foi de 100°C e o tempo de 7 dias. O material resultante foi predominantemente a zeólita P, com muito pouco cristais de hidroxissodalita. Uma relação pode ser feita através dos difratogramas mostrados nas figuras 21, 22 e 23.

As imagens geradas no microscópio eletrônico de varredura para a zeólita NaP podem ser vistas na Figura 24 (a, b e c) que é comparada com a de Temuujin et al. (2002), Figura 25 (a e b). A presença de hidroxissodalita foi também verificada através das imagens do MEV, onde foram observados grãos esféricos desta substância dispersos nos agregados de zeólita NaP (Figura 24c).

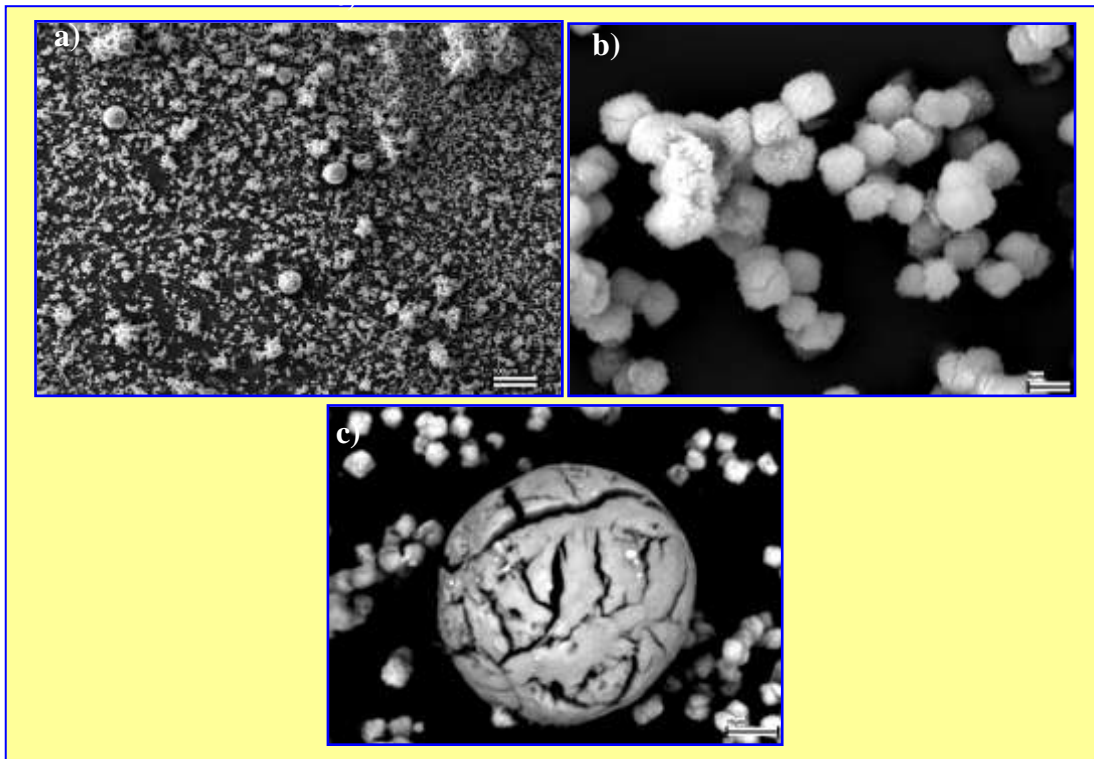


Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura: a) As partículas maiores são hidroxissodalita e os aglomerados de partículas menores são de zeólita NaP, escala 100 μ m; b) Aglomerados de zeólita NaP, escala 5 μ m; c) Hidroxissodalita rodeada por zeólitas NaP, escala 10 μ m.

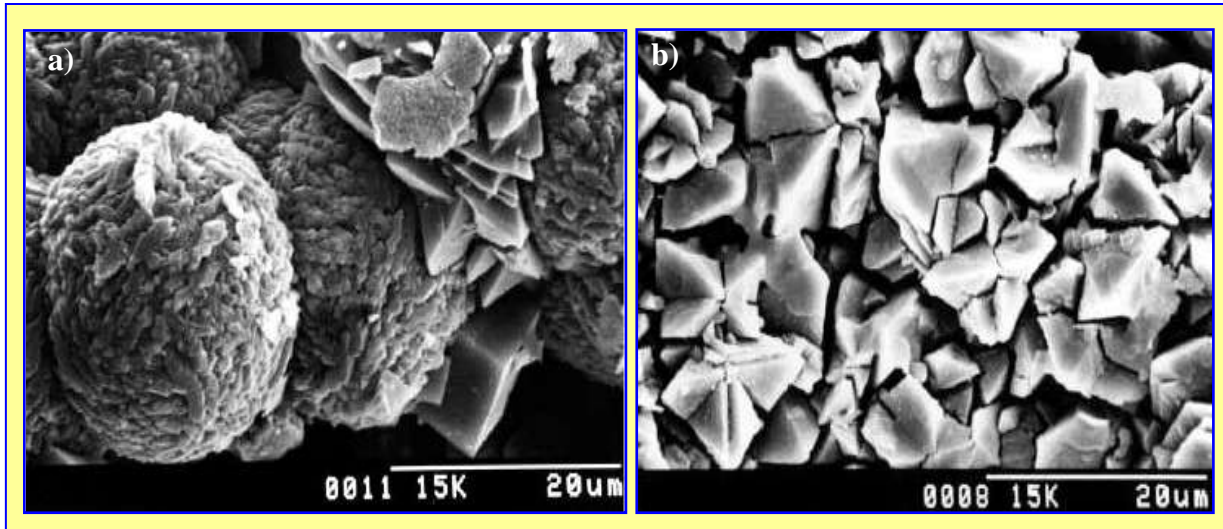


Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura: a) Esferas de hidroxissodalita e aglomerados de zeolita NaP; b) Cristais de zeolita NaP. (Temuunjin et al., 2002)

4.2.3 – Dados de FTIR e DTA-TG da Zeolita NaP

Os valores das bandas de estiramentos e deformações para a peneira molecular microporosa estão em concordância com os valores relatados por Albert et al. (1998), onde uma banda larga entre $3300\text{-}3650\text{cm}^{-1}$ corresponde a vibrações de moléculas de água, o que se confirma pelo sinal em 1651cm^{-1} ; encontra-se em aproximadamente 1100cm^{-1} uma banda parcialmente coberta que pode ser atribuída a banda de estiramentos Si-O; em torno de $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ percebe-se uma banda que corresponde provavelmente a deformações de Al-O-OH, o que é reforçado pelos sinais em 760 e 605cm^{-1} . O espectro obtido neste trabalho (Figura 26) é comparado com os obtidos por Temuunjin et al. (2002) a 100 e 150°C (figuras 27 e 28).

Nas curvas de DTA e TGA (Figura 29) são observadas três etapas associadas à saída de água com o aumento da temperatura, na faixa que vai de 80 a 400°C . Acima de 900°C (Albert et al, 1998) são encontrados picos exotérmicos referentes à formação de uma nova fase, a nefelina (NaAlSiO_4).

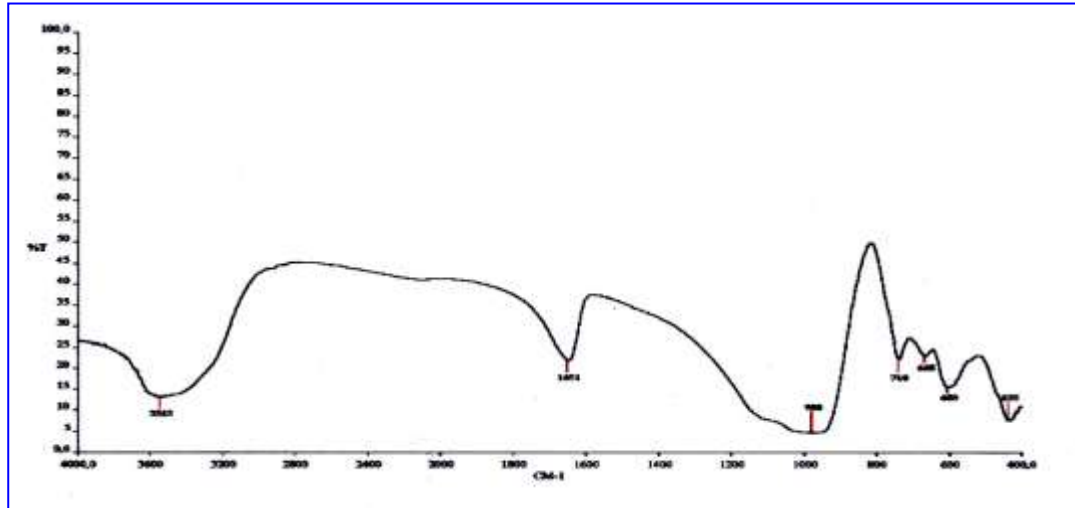


Figura 26. Espectro na região do infravermelho da zeólita NaP sintetizada a 100°C e 7 dias. Pastilha de KBr.

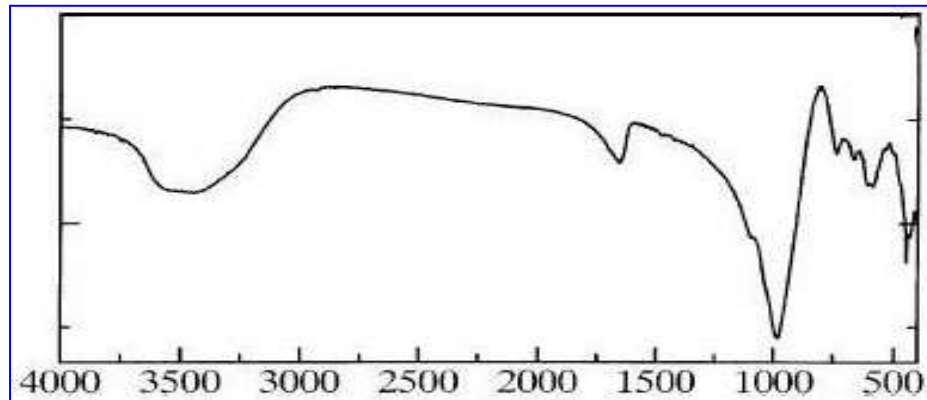


Figura 27. Espectro na região do infravermelho da zeólita P e hidroxissodalita sintetizadas a 100°C e 72h. (Temuujin, 2002)

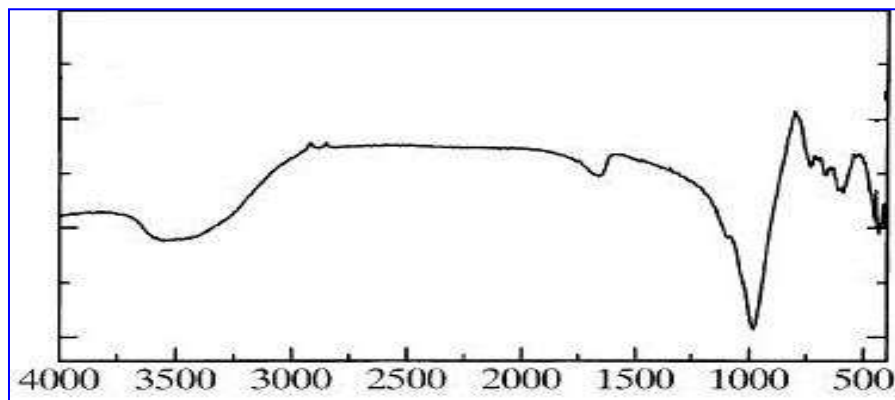


Figura 28. Espectro na região do infravermelho da zeólita NaP sintetizada a 150°C e 72h. (Temuujin, 2002)

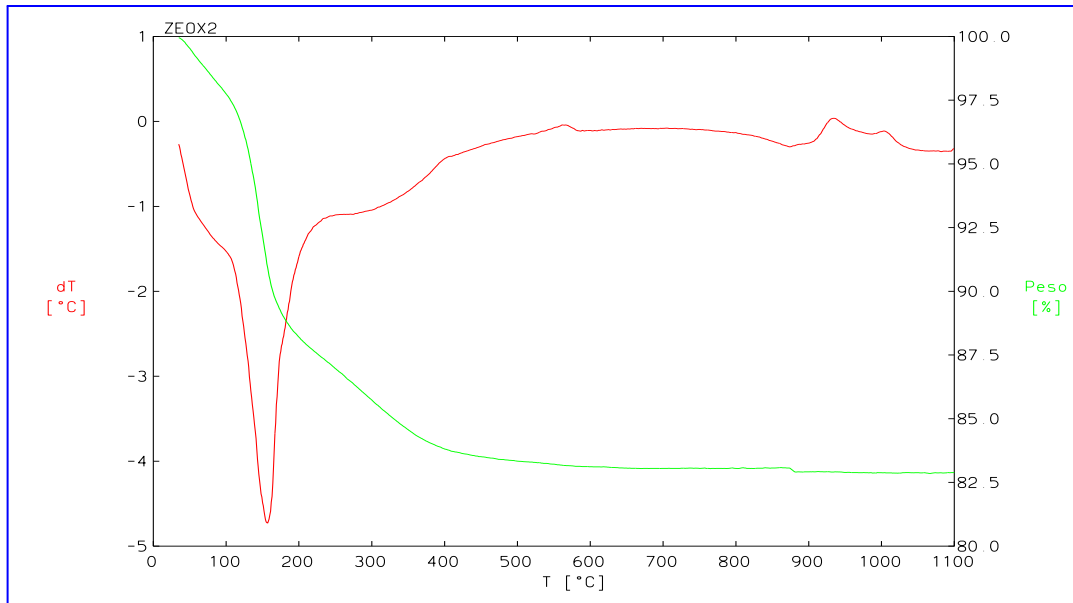


Figura 29. Curvas de DTA-TG para a zeolita NaP. Velocidade de aquecimento 20°C/min.

4.3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AL-MCM-48

4.3.1 – Síntese da Al-MCM-48

Para a síntese do material mesoporoso Al-MCM-48 utilizou-se como surfactante o brometo de hexadeciltrimetilamônio, responsável pela formação das micelas catiônicas que dão origem aos canais enantioméricos (imagens especulares não superponíveis), tri-direcionais, não interligados do material, e é responsável também pelo diâmetro dos poros. A ligação do aluminossilicato com a parte hidrofílica do agente direcionador resultou nas paredes do material. Realizou-se em seguida o tratamento térmico à 540°C para a remoção do surfactante e, conseqüentemente, obtenção da peneira molecular mesoporosa com os poros livres do surfactante.

4.3.2 – Dados de DRX da Al-MCM-48

No espectro de difração de raios-X da Al-MCM-48 (Figura 30), percebe-se a reflexão (211) em $2\theta = 2,4^\circ$ e um sinal alargado, correspondente a reflexão (220), em $2\theta = 2,8^\circ$, pertencentes ao sistema cúbico $Ia\bar{3}d$, reflexões estas que são características das peneiras moleculares mesoporosas Al-MCM-48. Esse sinal em $2\theta = 2,8^\circ$ indica que o material formado tem baixa cristalinidade. Entre $2\theta = 4-5^\circ$ observa-se reflexões de baixa intensidade. Todos esses sinais estão de acordo com os observados na literatura para este material. (Schmidt et al., 1996; Hartmann et al., 1999; Schumacher et al., 1999)

Os parâmetros da célula unitária (para o sistema cúbico: $a = b = c$) para a amostra após tratamento térmico foram calculados de acordo com a equação $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Os valores obtidos para a constante de célula unitária e para o espaçamento entre os planos atômicos encontram-se na Tabela 5, em que são comparados com os valores de Kosslick et al. (1998).

Figura 30. Espectro de difração de raios-X para a Al-MCM-48. Radiação Cu(K α).

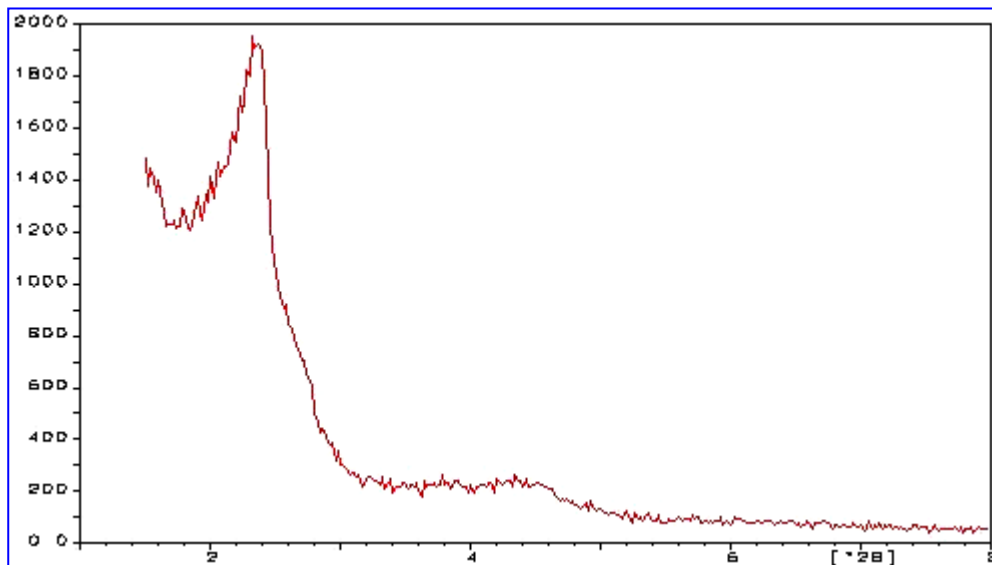


Tabela 5. Valores dos espaçamentos interplanares e da constante de célula unitária para o material sintetizado, já calcinado, e o obtido por Kosslick et al. (1998)

Al-MCM-48	$d_{211}(\text{Å})$	$a_0(\text{Å})$
Calcinada	36,77	90,07
Kosslick et al. Sintetizada	43,1	105,00
Kosslick et al. Calcinada	38,6	95,50

Estudos realizados por Chen et al. (1999), mostram que a contração da célula unitária após o tratamento térmico para remoção do agente direcionador está ligada à condensação de grupamentos Si–OH.

4.3.3 – Dados de FTIR para a Al-MCM-48

Através dos espectros na região do infravermelho para o material sintetizado (Figura 31) e calcinado (Figura 32) pode-se tecer alguns comentários. No espectro para a Al-MCM-48 sintetizada podem ser observadas as bandas referentes aos estiramentos das ligações C–H de grupos CH₂ e CH₃ da molécula orgânica do surfactante em 2921 e 2851cm⁻¹, respectivamente. Observam-se também bandas associadas a deformações angulares atribuídas às ligações C–H em aproximadamente 1480cm⁻¹ para o CH₃ e em aproximadamente 1400cm⁻¹ para o CH₂. A banda larga entre 3600-3200cm⁻¹ pode ser atribuída às OH das moléculas de água adsorvidas ao material, o que se confirma pela banda em 1631cm⁻¹ referente à deformação angular da ligação O–H da molécula de água.

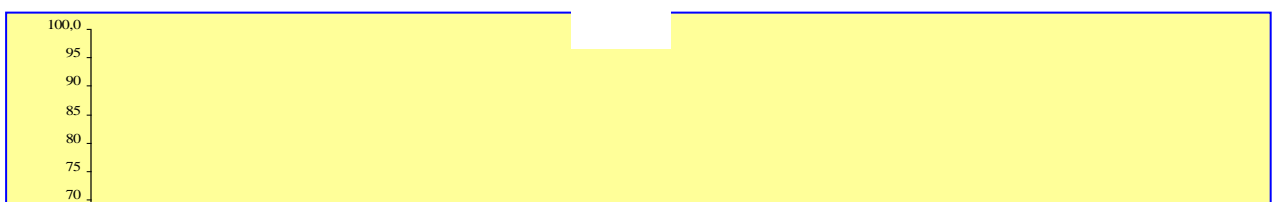


Figura 31. Espectro na região do infravermelho para a Al-MCM-48. Pastilha de KBr.

As vibrações próximas a 1224 , 1066 e 963cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações O–Si–O. Em 1066cm^{-1} encontram-se também as vibrações para as ligações Al–O da peneira molecular mesoporosa e em 452cm^{-1} , a banda presente corresponde à deformação simétrica da ligação O–Si–O.

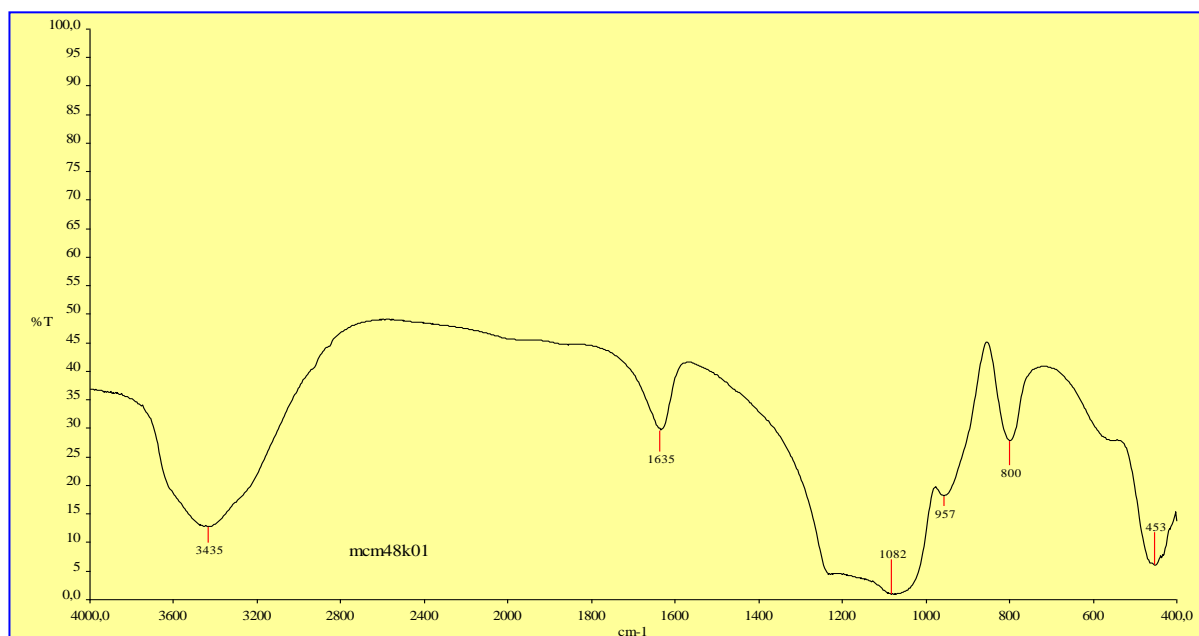


Figura 32. Espectro na região do infravermelho para a Al-MCM-48 após tratamento térmico.

4.3.4 – Dados de DTA-TG e BET-BJH para a Al-MCM-48

Os resultados das análises térmicas (Figura 33), baseados na discussão feita por Kosslick et al. (1998), confirmam a estrutura gerada do silicato pelo direcionador orgânico. O primeiro sinal que vai até 150°C corresponde à dessorção de água intersticial. A partir de 150°C inicia-se o processo de decomposição do surfactante e torna-se crescentemente exotérmico acima de 250°C, devido à combustão provocada pela presença de fluxo de ar. Este processo de remoção do agente direcionador atravessa vários estágios, que são indicados pelas curvas em aproximadamente 250, 300 e 400°C do gráfico de análise termogravimétrica. Elas são acompanhadas por três picos exotérmicos na curva de DTA. Em comparação com o surfactante livre, a decomposição do modelador começa a alta temperatura e se processa por uma larga faixa de aquecimento, o que demonstra a verdadeira incorporação dos íons hexadecilamônio na matriz da Al-MCM-48. Uma parte do material orgânico forma coque. Isto pode ser concluído pela lenta combustão acima de 400°C. Para um outro elemento substituindo o Al, como por exemplo, o Fe, o comportamento das curvas é um outro bem distinto, como pode ser visto na Figura 34.

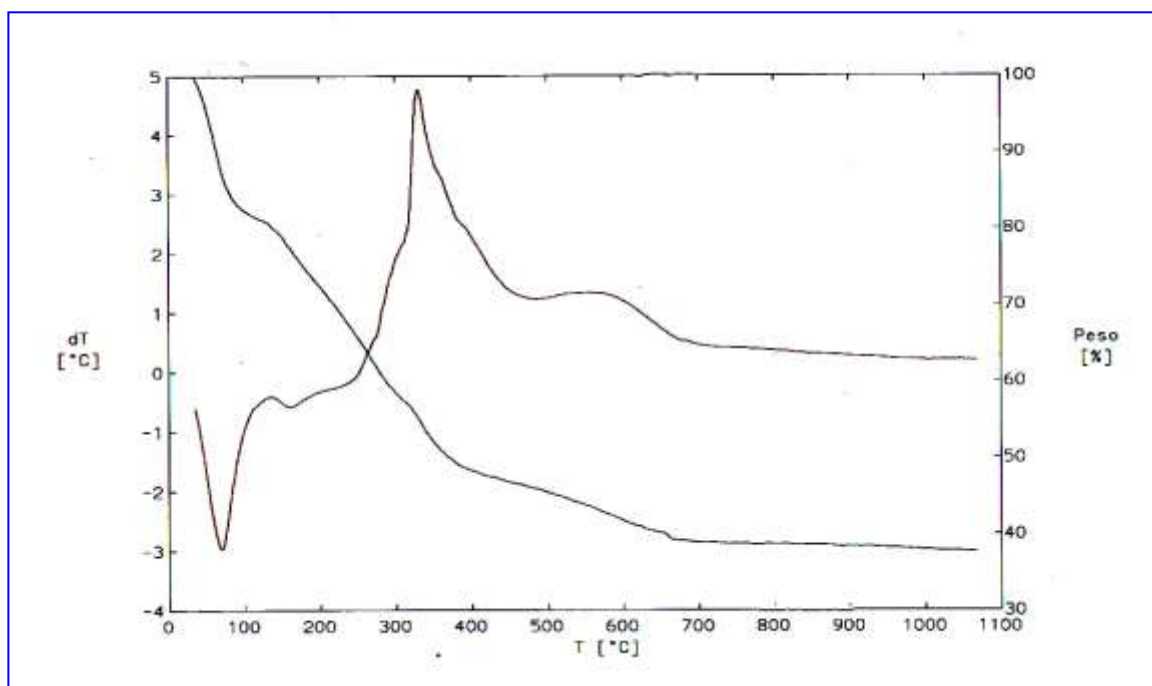


Figura 33. Curvas de DTA-TG para a peneira molecular Al-MCM-48 sintetizada. Velocidade de aquecimento 20°C/min.

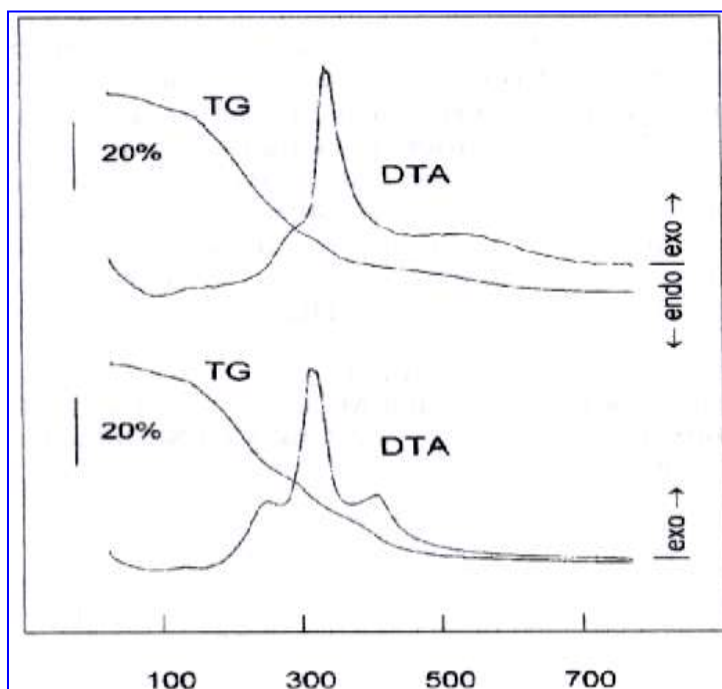


Figura 34. Curvas de DTA-TG para a Al-MCM-48 sintetizada (acima) e para a Fe-MCM-48 (abaixo). (Kosslick et al., 1998)

Os resultados da área superficial específica, diâmetro e volume de poro foram, respectivamente, $1219,26\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $34,8\text{\AA}$, $1,061\text{cc/g}$, o que já era esperado para esse tipo de material mesoporoso.

4.4 - AVALIAÇÃO DOS ÍNDICES DE RECUPERAÇÃO DO AZUL DE METILENO PELOS MATERIAIS POROSOS

4.4.1 - Seleção da Concentração do Corante Catiônico

Com relação à concentração do azul de metileno, foi selecionado inicialmente $C = 5.10^{-3}\text{g/mL}$. O espectro de absorção obtido no intervalo de 400-800nm (Figura 35) indicou que nesta concentração do corante ocorre maior formação de dímeros do que monômeros, como pode ser observada pela banda de absorção máxima em 605nm, conforme já demonstrado na literatura (Neumann et al., 2000). Deste modo foram preparadas soluções diluídas do corante e efetuadas medidas das absorvâncias no intervalo 400-800nm, sendo então obtidos os espectros de absorção ilustrados na Figura 36.

Avaliando-se esses espectros verifica-se: no espectro **a**, que corresponde a solução mais diluída ($5 \cdot 10^{-5}$ g/mL), há predominância do monômero que é indicada pela banda de absorção em 670nm; a partir do espectro **b** até espectro **d** verifica-se um aumento na intensidade da banda de absorção do monômero que é acompanhado pelo aparecimento discreto e gradual da banda correspondente ao dímero em 605nm; a partir do espectro **e** o aumento de intensidade da banda de absorção do dímero torna-se mais acentuado, mas em compensação a intensidade da banda de absorção do monômero começa a decrescer. Com base nesses espectros foi verificado que a concentração mais adequada do corante para os testes de recuperação seria a solução com $C = 6 \cdot 10^{-4}$ g/mL (6ppm) pois em solução mais concentrada a banda referente a presença de monômeros decresce.

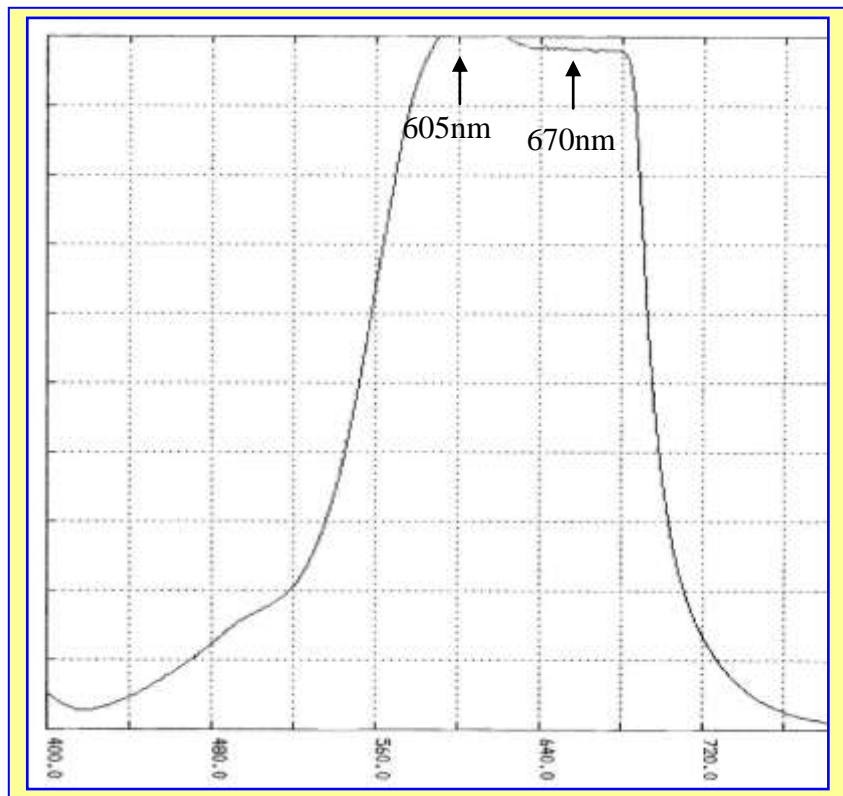


Figura 35. Espectro na região do visível do corante azul de metileno na concentração de 0,005% p/v.

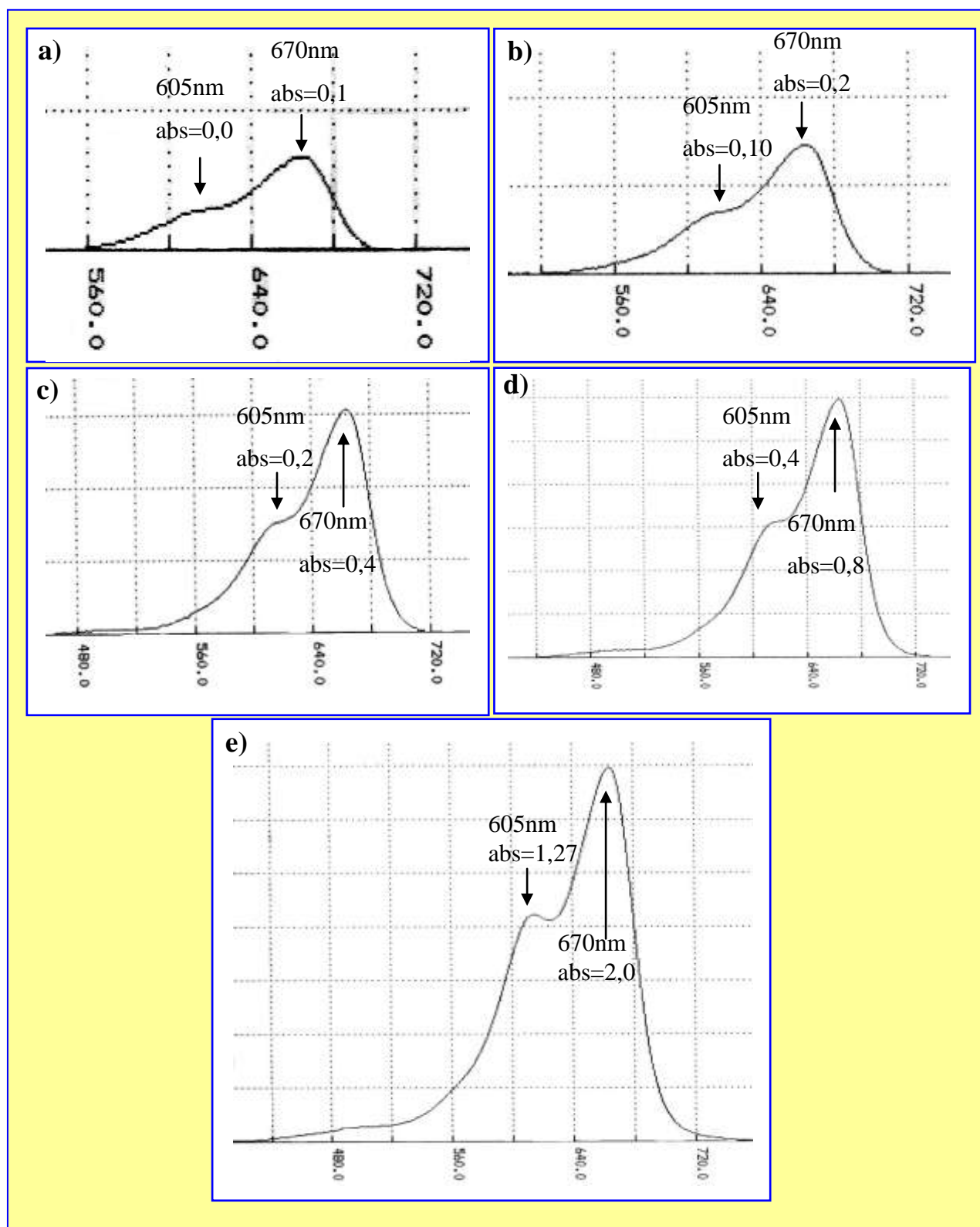


Figura 36. Espectros de absorção no visível, para o corante azul de metileno, demonstrando o comportamento das bandas com a variação da concentração: a) $5 \cdot 10^{-5} \text{gmL}^{-1}$; b) $1 \cdot 10^{-4} \text{gmL}^{-1}$; c) $2 \cdot 10^{-4} \text{gmL}^{-1}$; d) $4 \cdot 10^{-4} \text{gmL}^{-1}$; e) $1 \cdot 10^{-3} \text{gmL}^{-1}$.

4.4.2 - Seleção do Método de Separação de Fases

Pela utilização da filtração simples constatou-se que grande parte do corante orgânico ficava retida no papel-de-filtro, ocasionando um engano nos valores da eficácia dos materiais utilizados. Já na centrifugação, a maior parte do adsorvente depositava-se no fundo do tubo de centrifugação, porém, pelo fato dos materiais serem constituídos de partículas muito pequenas, uma pequena porção permanecia em suspensão, deixando a solução turva. A sedimentação mostrou-se o processo mais eficiente para a separação sólido/solução, entretanto, possui o inconveniente da lentidão.

Devido aos fatores descritos acima, optou-se por usar o sistema centrifugação-sedimentação para separação dos materiais porosos da solução-problema, pois, pela centrifugação retira-se grande parte do material sólido e acelera-se o processo de sedimentação das partículas menores, ficando pequena quantidade para ser depositada no fundo do recipiente, o que facilita a retirada do líquido sobrenadante.

4.4.3 - Execução dos testes de Recuperação

A Espectrofotometria de absorção na região do visível foi utilizada para determinações quantitativas do adsorbato, o corante orgânico monovalente azul de metileno, em que os espectros de absorção foram gerados antes e depois do processo de adsorção, tendo-se como adsorventes: o argilomineral caulinita sob ativação ácida, a peneira molecular microporosa zeolita NaP, e a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-48.

Os valores obtidos para absorvância do azul de metileno mostraram que a variação do tempo não influenciou de maneira significativa o processo de recuperação utilizando-se as peneiras moleculares Al-MCM-48 e zeolita NaP, bem como para o argilomineral caulinita sob ativação ácida. A eficiência na recuperação do corante foi de 97,35% para material mesoporoso, de 97,89% para a peneira molecular microporosa e de 100% para a caulinita sob ativação ácida.

5 – CONCLUSÃO

O Estudo sobre a síntese e caracterização de aluminossilicatos porosos resultou na obtenção dos materiais desejados, que foram avaliados como adsorventes na recuperação do cátion orgânico monovalente, o azul de metileno. Na ativação ácida da caulinita foi empregada uma amostra de caulinita da região do rio Capim (CRRC). Este processo indicou que em relação a caulinita in natura ocorreu decréscimo nos valores de I/I_0 dos padrões de DRX, ausência da banda de absorção em 1384cm^{-1} , correspondente à vibração OuOH do espectro FTIR e aumento da área específica (de $12,40$ para $16,27\text{m}^2\text{g}^{-1}$).

Na síntese do material microporoso, a zeolita NaP, foi utilizado como fonte de Si e Al a CRRC, que sofreu tratamento térmico para conversão em metacaulinita na faixa de temperatura entre 500 e 600°C , idêntica as de amostras de caulinita de elevada pureza citada na literatura. A metacaulinita foi tratada com solução de NaOH a 100°C durante 7 dias. Os dados de DRX e MEV mostraram que o material sintetizado consistia predominantemente da zeolita cúbica NaP, sendo observando como impureza apenas traços de hidroxisodalita. Esta impureza não é considerada problema, pois segundo a literatura a hidroxisodalita transforma-se em zeolita NaP em temperatura de 150°C .

O material mesoporoso sintetizado foi o Al-MCM-48, sendo sua caracterização confirmada por DRX, através da reflexão em $2\theta = 2,4^\circ$, área superficial de $1219\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro igual a $3,4\text{nm}$.

Os materiais porosos mostraram-se adequados como adsorventes para utilização em pré-concentração de analitos devido ao elevado índice na recuperação do corante catiônico monovalente utilizado, azul de metileno. Observou-se também que o tempo ($20, 40, 60, 120\text{min}$) não influenciou de maneira perceptível a capacidade de recuperação do corante.

Contatou-se, portanto, que o material mesoporoso usado possui elevada capacidade adsortiva, o que já era conhecido para o argilomineral e para a zeolita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W. 1990.** *Physical Chemistry of Surfaces*. Nova Iorque, John Willey.
- ALBERT, B. R.; CHEETHAM, A. K.; STUART, J. A.; ADAMS, C. J. 1998.** Investigations on P zeolites: Synthesis, Characterisation, and Structure of Highly Crystalline Low-Silica NaP. *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**: 133-142.
- AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. 2002.** Métodos de Extração e Determinação do Herbicida Glifosato: Breve Revisão. *Química Nova*, **25**(3): 420.
- ANDERSON, M. W. 1997.** Simplified Description of MCM-48. *Zeolites*, **19**: 220-227.
- AZEREDO, L. C.; AZEREDO, M. A. A.; MORAES, A. R.; ANASTÁCIO, C. S.; MOREIRA, J. C. 1999.** Determinação de Cd, Ni e Zn por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, após Separação e Pré-Concentração em Coluna Contendo p-Dimetilaminobenzilidenorodanina Adsorvida Sobre Sílica Gel. *Química Nova*, **22**(4): 512.
- BAILEY, S. W. 1980.** Structures of Layer Silicates. In: BRINDLEY, G. E. & BROWN, G. (eds). *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. New York. Mineralogical Society.
- BECK, J. S. 1992.** A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**: 10834-10843.
- BEHRENS, P. & STUCKY, G.D. 1993.** Ordered molecular arrays as templates: a new approach to the synthesis of mesoporous materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**(5): 696-699.
- BLIN, J.L.; OTJACQUES, C.; HERRIER, G.; SU, B. 1999.** Kinetic study of MCM-41 synthesis. *International Journal of Inorganic Materials*, **3**: 75-86.
- BRECK, D. W. 1974.** *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry, and Use*. New York, John Wiley & Sons.
- CHAGAS, C. M.; QUEIRÓZ, M. E. L R.; NEVES, A. A.; QUEIRÓZ, J. H.; OLIVEIRA, T. T.; NAGEM, T. J. 1999.** Determinação de Resíduos de Organoclorados em Águas Fluviais do Município de Viçosa-MG. *Química Nova*, **22**(4): 506.
- CHANDRASEKHAR, S. 1996.** Influence of MetaKaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin. *Clay Minerals*, **31**: 256-261.
- CHEN, F.; SONG, F.; LI, Q. 1999.** Mixed Cationic-Anionic templating route to Al-MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*, **29**: 305-310.

- CORMA, A. 1997.** From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**: 2373-2419.
- DORES, E.F. & FREIRE, E.M.L. 2001.** Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise preliminar. *Química Nova*, **24**(1): 27-36.
- ENGLAND, B. M. 1991.** Scanning Electron Microscopy. *The Mineralogical Record*. **22**: 123-132.
- FARMER, V. C. 1974.** The Layer Silicates. In: FARMER, V. C. (ed). *Infrared Spectra of Minerals*. London, Mineralogical Society.
- FERREIRA, E. J. B.; FERNANDES, E. F.; LEMOS, V. P. 2001.** Propriedades Físico-Químicas da Caulinita do Rio Capim – Pará. *SBQ*, QM-017.
- FROST, R. L. 1997.** The Structure of the Kaolinite Minerals – a FT-Raman Study. *Clay Minerals*, **32**: 65-77.
- HANG, P. T. & BRINDLEY, G. W. 1970.** Methylene Blue Adsorption by Clay Minerals. Determination of Surface Area and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, **18**: 203-212.
- HARTMANN, M.; RACOUCHOT, S.; BISCHOF, C. 1999.** Characterization of copper and zinc containing MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves by temperature programmed reduction and carbon monoxide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**: 309-320.
- JOHNSTON, C. T.; AGNEW, S. F.; BRISH, D. L. 1990.** Polarized Single Crystal Fourier Transform Infrared Microscopy of Duray Dickite and Keokuk Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **38**: 573-583.
- KAIPPER, B. I. A.; MADUREIRA, L. A. S.; CORSEUIL, H. X. 2000.** Eficiência de recuperação de pesticidas organofosforados em tomate por extração em fase sólida (EFS) com carvão ativo. *SBQ*, **3**: AB-010.
- KOSSLICK, H.; LISCHKE, G.; LANDMESSER, H.; PARLITZ, B.; STOREK, W.; FRICKE, R. 1998.** Acidity and Catalytic Behavior of Substituted MCM-48. *Journal of Catalysis*, **176**: 102-114.
- LEE, J. F.; MORTHAND, M. M.; BOYD, S. A. 1989.** Shape-Selective Adsorption of Aromatic Molecules From Water by Tetramethylammonium-Smectite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**: 2953-2962.
- LUNA, F.G. & SCHUCHARDT, U. 1999.** Argilas Pilarizadas: Uma Introdução. *Química Nova*, **22**(1): 104-109.

- MANIASSO, N. 2001.** Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova*, **24**(1): 87-93.
- MARGULIES, L.; ROZEN, H.; NIR, S. 1988.** Model for Competitive Adsorption of Organic Cations on Clays. *Clays and Clay Minerals*, **36**(3): 270-276.
- MOORE, D. M. & REYMOLDS, R. C. 1997.** *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- MURAT, M.; AMOKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. 1992.** Synthesis of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite. Some Observations on Nucleation and Growth. *Clay Minerals*, **27**: 119-130.
- NARINE, D. R. & GUY, R. D. 1981.** Interactions of Some Large Organic Cations with Bentonite in Dilute Aqueous Systems. *Clays and Clay Minerals*, **29**: 205-212.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. C. 2000.** Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova*, **23**(6): 818-824.
- POLUBESOVA, T.; RYTWO, G.; NIR, S.; SERBAN, C.; MARGULIES, L. 1997.** Adsorption of Benzyltrimethylammonium and Benzyltriethylammonium on Montmorillonite: Experimental Studies and Model Calculations. *Clays and Clay Minerals*, **45**(6): 834-841.
- QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. 2001.** Métodos de Extração e/ou Concentração de Compostos Encontrados em Fluidos Biológicos para Posterior Determinação Cromatográfica. *Química Nova*, **24**(1): 68-76.
- RYTWO, G.; SERBAN, C.; NIR, S.; MARGULIES, L. 1991.** Use of Methylene Blue and Cristal Violet for Determination of Exchangeable Cations in Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **39**(5): 551-555.
- SANTOS, P. S. 1975.** *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*. São Paulo, Edgar Blücher.
- SANTOS, P. S. 1989.** *Ciências e Tecnologia de Argilas*. São Paulo, Edgar Blücher.
- SCHIAVO, D. A.; PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T. 2000.** Estudo Eletroquímico do Azul de Metileno Adsorvido Sobre Sílica Gel Quimicamente Modificada com Óxido de Nióbio. *Química Nova*, **23**(6): 58-66.
- SCHMIDT, R., JUNGREEN, H., STÖCKER, M. 1996.** Pore Size Determination of MCM-41 Mesoporous Materials by means of ^1H RMN Spectroscopy, N_2 adsorption, and HREM. A Preliminary Study. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**: 4049-4056.
- SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. 1999.** Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**: 201-206.

- SILVA, D. L. & LIMA, W. N. 1999.** Utilização de Materiais Geológicos como Agentes Depuradores de Águas Residuárias. Parte II – Ensaio Sobre Adsorção de Corantes e Metais. *Anais da ABQ*, **48(1)**: 53-59.
- SILVA, F. C.; CARDEAL, Z. L.; CARVALHO, C. R. 1999.** Determinação de Pesticidas Organofosforados em Águas Usando Microextração em Fase Sólida e CGAR-EM. *Química Nova*, **22(2)**: 197-217.
- SILVA, L. R. D. & GARLA, L. C. 1999a.** Atividade e Seletividade de Catalisadores a Base Caulim Modificado. *Química Nova*, **22(2)**: 169-174.
- SILVA, L. R. D. & GARLA, L. C. 1999b.** Seletividade de um Caulim Modificado na Desidratação do Etanol. *Anais do ABQ*, **48(1)**: 7-10.
- SUGUIO, K. 1973.** *Introdução à Sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blücher.
- TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I. 1986.** Thermal Analysis Techniques. *American Society of Agronomy-Soil Science Society of America*, **677**: 151-181.
- TEMUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K. J. D. 2002.** Zeolite Formation by Hydrothermal Treatment of Waste Solution From Selectively Leached Kaolinite. *Materials Letters*, **52**: 91-95.
- VAZ, J. M. & PITAMBO, L. R. M. 1999.** Imobilização de 8-Hidroxiquinoleína em Sílica Gel. Melhorias na Rota Tradicional. *Química Nova*, **22(3)**: 345-350.
- WANG, L. Z.; SHI, J. L.; YU, J.; ZHANG, W. H.; YAN, D. S. 2000.** Temperature control in the synthesis of cubic mesoporous silica materials. *Material Letters*, **45**: 273-278.
- YARIV, S. & CROSS, H. 1979.** *Geochemistry of Colloid Systems for Earth Scientists*. New York, Springer-Verlag.
- ZHANG, Z.; SPORKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. 1993.** Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cation on Clays. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 1625-1631.