



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SÍLICA GEL À BASE
DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO, COM ÊNFASE NA
APLICAÇÃO DO HDL NA CATÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL
DE *CONOBEA SCOPARIOIDES* DA REGIÃO AMAZÔNICA**

Tese apresentada por:

MONALIZA MAIA REBELO

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

**BELÉM
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

R291h

Rebello, Monaliza Maia

Hidróxidos duplos lamelares e sílica gel à base de escória de alto forno, com ênfase na aplicação do HDL na catálise do óleo essencial de *Cono-bea scoparioides* da região Amazônica / Monaliza Maia Rebello; Orientador: José Augusto Martins Corrêa - 2012.

xviii, 73 fl.: il.

Tese (doutorado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Síntese inorgânica. 2. Hidróxidos duplos lamelares – HDL. 3. Sílica gel. 4. Escória de alto forno. 5. Catálise. 6. Óleo essencial. 7. *Cono-bea scoparioides*. I. Corrêa, José Augusto Martins, orient. II. Universidade Federal do Pará III. Título.

CDD 22º ed.: 541.39



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SÍLICA GEL À BASE
DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO, COM ÊNFASE NA
APLICAÇÃO DO HDL NA CATÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL
DE *CONOBEA SCOPARIOIDES* DA REGIÃO AMAZÔNICA**

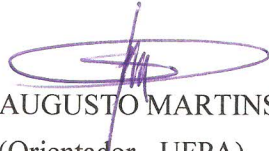
TESE APRESENTADA POR

MONALIZA MAIA REBELO

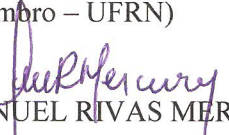
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

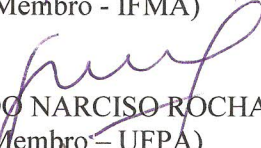
Data de Aprovação: 03 / 12 / 2012

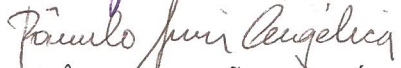
Banca Examinadora:


Prof. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA
(Orientador - UFPA)


Prof. SIBELE BERENICE CASTELLÃ PERGHER
(Membro – UFRN)


Prof. JOSÉ MANUEL RIVAS MERCURY
(Membro - IFMA)


Prof. GERALDO NARCISO ROCHA FILHO
(Membro – UFPA)


Prof. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Membro - UFPA)

Ao meu Senhor Jesus Cristo pela força e fé na hora de escrever esta tese. Sem ele nada se concretizaria.

Ao meu esposo e ao nosso amado filho Mickael, nosso presente divino que Deus nos deu, como fruto do nosso amor. Por toda a compreensão, felicidade e verdadeiro amor, que esta bendita criança me proporciona.

Aos meus pais que cuidaram do meu filho, dando-lhe toda a atenção e amor necessários, durante todo o meu curso de doutorado. Sem vocês seria impossível disto se realizar.

AGRADECIMENTOS

Ao meu maravilhoso Deus, que é a minha fortaleza, o meu refugio, o meu auxílio e meu sustento de todos os instantes de minha vida.

A minha abençoada família que tanto amo, meu esposo Paulo Júnior, meu amado filho Mickael Maia Rebelo de Oliveira, meus pais Augusto e Maristela, meus irmãos Maristely e Miely, meus sobrinhos Luis, Luan e Aliny, meus sogros Paulo e Raimunda e a todos os meus cunhados, principalmente a Thayana por estar mais próxima de mim. Obrigada por tudo, principalmente pelo amor, pela força, pela compreensão, pelo incentivo e por vocês acreditarem e confiarem em mim. Vocês são fundamentais na minha vida, são minha verdadeira felicidade e a razão do meu viver, sem vocês tudo seria bem mais difícil.

Ao professor José Augusto Corrêa, pela oportunidade que me deu de fazer parte do Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da Universidade Federal, quando aceitou ser meu orientador. Obrigada pelas críticas e sugestões acatadas nesta tese.

Ao PPGG e aos Programas de Pós-graduação em Química e de Engenharia Química da Universidade Federal pela infraestrutura e viabilização para realização do meu doutoramento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida no período de Novembro de 2008 a Outubro de 2012.

Aos professores coordenadores dos Laboratórios de Análises Químicas (José Augusto); difração e fluorescência de raios X e de Infravermelho, Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (Rômulo Simões Angélica); Microscopia Eletrônica de Varredura (Cláudio Nery Lamarão e Hilton Tulio Costi); Mineralogia e Geoquímica Aplicada (Marcondes Lima da Costa); Catálise e Oleoquímica (Geraldo Narciso da Rocha Filho); Sedimentologia e Minerais Pesados (Werner Truckenbrodt); Engenharia de Produtos Naturais (Lênio José Guerreiro de Faria) e de Instrumentação Científica (José Guilherme Soares Maia) pela disponibilidade de uso dos instrumentos e equipamentos contidos nestes laboratórios.

Aos projetos PRONEX-MINOMAT “dos Minerais aos novos Materiais” e Do minério ao sub-produto; um estudo de monitoramento ambiental e aproveitamento de resíduos e rejeitos, pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento da pesquisa de tese.

A todos os professores do PPGG e dos demais programas, que certamente contribuíram para a formação do meu conhecimento. Especialmente aos professores Rômulo Angélica, Roberto de Freitas Neves, José Manuel Rivas Mercury, José Guilherme Maia e

Eloísa Helena Andrade, pelo esclarecimento de minhas dúvidas e pelas valiosas contribuições feitas na tese.

A todos os técnicos administrativos do Instituto de Geociências, Laís do Nascimento, Mário Corrêa, João Lopes Filho e, principalmente, a Leila Hanna e Maria Izanete Melo, pela amizade e companheirismo convividos durante esse período.

A Cleida de Freitas, pela paciência, apoio e dedicação nos assuntos relacionados à secretaria do PPGG.

A Lúcia de Sousa, diretora da Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão, do Instituto de Geociências, pela atenção e colaboração na revisão da tese, relacionada com as normas de editoração.

Agradeço especialmente ao Natalino Valente de Siqueira, por todo o tempo que convivi no laboratório ao lado deste grande homem, dotado de profissionalismo, paciência, dedicação e, mais do que isto, sua inesgotável atenção nos momentos que foi solicitado, me ajudando nas discussões relacionadas às análises químicas da minha pesquisa, com suas importantíssimas ideias, o que certamente contribuiu para a melhoria da minha tese e o meu crescimento profissional.

A todos os técnicos de laboratórios e alunos bolsistas que se dispuseram a fazer as medidas de análises de DRX (Cristiane Pereira, Kelly Oliveira e André Vilaça); FRX (Paulo da Silva e Arthur da Silva); MEV/EDS (Ishi Macris e Ana Paula); EIV (Miguel); DTA e TG (Suzianny Arimatéa, Pedro Torres e Charles), DTP (Uibirá Silva), B.E.T (Charles) e CG-DIC e CG-EM (Rafaela Pinheiro)

Ao Ferdinando Cardoso, ao Mário Barreto e a Rafaela Pinheiro pelo apoio nas atividades realizadas no Laboratório de Engenharia Química de Produtos Naturais.

A todos os colegas bolsistas de iniciação científica, mestrandos e doutorandos, Silvana Veloso, Thiago Martins, Raquel de Menezes, Carlos Augusto Junior, Manuela Cavalcante, Wivian Thaís de Lima, Fabriciana Guimarães, Sheila Santos, Elma Oliveira, Glayce Jholy da Silva, Suyanne Flavia Rodrigues, Mônia Silva, Gilmara Feio, Marlis Requelme, Luciana de Sena, Patrícia Pereira, Berny Erlinny, Bruna de Souza, Késsia Mesquita, Elza Brandão, Lorena Corumbá, Maria Valente. Obrigada pelos momentos que estivemos juntos, pela amizade, atenção e colaboração de vocês.

A Márcia Valéria Cunha e Simone Patrícia da Paz, pela amizade, dedicação e disponibilidade de ajuda durante esse tempo que estivemos juntas, conversando, sorrindo, e discutindo importantes pontos, que foram relevantes para compor a tese.

Aos professores Rômulo Simões Angélica, Geraldo Narciso da Rocha Filho, Vanda Porpino Lemos, José Manuel Rivas Mercury e Sibeles Berenice Castellã Pergher, por aceitarem serem membros da banca desta tese.

E, por todos os que, aqui, não foram citados, mas contam verdadeiramente com a minha vitória, agradeço de coração pela força e oração de todos, que com certeza me ajudou a finalizar esta tese.

“A minha alma espera somente em Deus; dele vem a minha salvação. Só ele é a minha rocha e minha salvação; é a minha defesa; não serei grandemente abalado (Salmo 62:1-2)”

RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e sílica gel foram obtidos a partir do resíduo siderúrgico escória de alto forno (EAF), proveniente do município de Marabá-PA. A EAF quando digerida em HCl resultou em duas fases. A fase solúvel (solução EAF) foi usada para sintetizar os HDLs, enquanto a fase sólida foi caracterizada por diferentes técnicas. Os HDLs foram sintetizados por coprecipitação a pH crescente, misturando uma solução aquosa de NaOH com a solução EAF e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, estabelecendo uma razão molar teórica $Mg/Al=3,5$. As variáveis de síntese investigadas foram a temperatura (30 e 45 °C) e o pH (9 e 12). Os HDLs mostraram estrutura semelhante à da hidrotalcita. Os HDLs sintetizados a 30 °C mostraram características do sistema $Mg-Al-CO_3$ enquanto os sintetizados a 45 °C foram pertencentes ao sistema $Mg-Al-Cl-CO_3$. Os valores de pH influenciaram diretamente no estrutura cristalina dos HDLs. Aqueles sintetizados em maiores valores de pH apresentaram maior grau de ordenamento estrutural e maiores valores dos parâmetros *a* e *c* da cela unitária e do espaçamento basal *d*(003), além de possuírem maior teor de Mg. A fase sólida resultante da digestão ácida da EAF, codificada como EAF-sílica, mostrou caráter amorfo, típico de sílica amorfa. A EAF-sílica apresentou propriedades semelhantes as das sílicas comerciais como elevada pureza, com um percentual mássico de 99,65% de SiO_2 , em base livre de umidade. Ela mostrou uma elevada área específica (282 m²/g); alta afinidade por água fisorvida (12,27%) e elevada quantidade de água de constituição (6,18%). Possui partículas de tamanhos extremamente finas, formando aglomerados de tamanhos variados, alguns menores que 1 µm, com morfologia típica de material poroso. As partículas de EAF-sílica apresentaram distribuição granulométrica unimodal e boa homogeneidade, com diâmetro médio *D*₅₀ das suas partículas igual a 7,0 µm. Com o propósito de encontrar uma aplicação para os HDLs à base de EAF, a hidrotalcita EAF-HDL-4, pertencente ao sistema $Mg-Al-Cl-CO_3$, com razão molar $Mg/Al: 3,2$ e morfologia porosa, foi avaliada como catalisador na conversão entre os constituintes majoritários do óleo essencial de *C. scoparioides*, uma erva aromática da região amazônica conhecida como pataqueira. A EAF-HDL-4 mostrou forte influência na conversão entre α -felandreno, ρ -cimeno, éter metílico do timol e timol, com elevada seletividade para a formação de timol. A EAF-HDL-4 em contato com a amostra do óleo em EtOH não mostrou atividade catalítica significativa. No entanto, nas amostras do óleo em EtOH: água observou-se uma tendência decrescente do percentual de α -felandreno, ρ -cimeno e éter metílico do timol, com o aumento da quantidade de água, enquanto que o percentual do timol foi aumentado. Verificou-se que, nas amostras analisadas após o contato com a EAF-HDL-4, o percentual de timol estava acima daqueles contidos nas respectivas

amostras controle, estando acrescido de valores entre 2,69% a 86,75%. Com base nesses dados, sugere-se que a conversão entre os constituintes majoritários foi favorecida pela ação da água e catalisada pela EAF-HDL-4. Nós propomos que tanto o α -felandreno e o ρ -cimeno como o éter metílico do timol se converteram a timol, aumentando o percentual deste, que no óleo essencial de *C. scoparioides* era 41,62% e após o contato com o HDL passou para um percentual de até 95,02% de timol.

Palavras-chave: Síntese inorgânica. Hidróxidos duplos lamelares – HDL. Sílica gel. Escória de alto forno. Catálise. Óleo essencial. *Conobea scoparioides*.

ABSTRACT

Lamellar double hydroxides (LDHs) and silica gel were obtained from the residue steel blast furnace (SBF) from the municipality of Marabá-PA. The SBF when digested in HCl resulted in two phases. The soluble phase (solution SBF) was used to synthesize the LDHs, while the solid phase is characterized by different techniques. The LDHs were synthesized by coprecipitation with increasing pH by mixing an aqueous NaOH solution with SBF and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, establishing a theoretical molar ratio $\text{Mg}/\text{Al} = 3.5$. The variables investigated were the synthesis temperature (30 to 45 °C) and pH (9 and 12). The HDLs showed a hydrotalcite like structure. The LDHs synthesized at 30 °C showed characteristics of the system $\text{Mg}-\text{Al}-\text{CO}_3$ while synthesized at 45 °C were belonging to the system $\text{Mg}-\text{Al}-\text{CO}_3-\text{Cl}$. The pH values directly influenced the crystal structure of LDHs. The LDHs synthesized at higher pH values shown greater degree of structural ordering and highest values of the unit cell parameters a and c and basal spacing $d(003)$, besides having higher Mg content. The resulting solid phase from the acid digestion of SBF, silica-coded EAF, showed amorphous character, typical of amorphous silica. The EAF-silica showed similar properties as those of commercial high purity silica, with a 99.65%-weight of SiO_2 , moisture free. It showed a high specific surface area (282 m^2/g), high affinity for physio-sorbed water (12,27%) and high amount of water content (6.18%). It has extremely fine particle sizes, forming agglomerates of varying sizes, some of them smaller than 1 μm with morphology typical of porous material. The particles of EAF-silica exhibited unimodal size distribution and good uniformity with a mean diameter D_{50} equal to 7,0 μm . With the intent to find an application for LDHs based SBF, the EAF hydrotalcite-HDL-4 belonging to the system $\text{Mg}-\text{Al}-\text{CO}_3-\text{Cl}$, with a molar ratio Mg/Al : 3.2 and porous morphology was evaluated as a catalyst in the conversion between the major constituents of the essential oil of *C. scoparioides*, an aromatic herb from the Amazon region known as “pataqueira”. The EAF-4-HDL showed a strong influence on the conversion of α -phellandrene, p -cymene, methyl ether of thymol and thymol, with high selectivity to the formation of thymol. The EAF-HDL-4 in contact with the oil sample in EtOH showed no significant catalytic activity. However, in the samples of the oil in EtOH: water showed a decreasing trend in the percentage of α -phellandrene, p -cymene and thymol methyl ether, with increasing water content, while the percentage of thymol has been increased. It was found that, in the samples analyzed after contact with the EAF-HDL-4, the percentage of thymol was above those in the respective control samples, with values increased between 2.69% to 86.75%. Based on these data, we suggest that the conversion between the major constituents was favored by water and catalyzed by EAF-HDL-4. We propose that both the α -phellandrene

and *p*-cymene and thymol methyl ether were converted to thymol, increasing its percentage in the essential oil of *C. scoparioides* that was 41.62% and after contact with the HDL went up to a percentage of 95.02% thymol.

Keywords: Inorganic synthesis. Layered double hydroxides – LDHs. Silica gel. Blast furnace slag. Essential oil. *Conobea scoparioides*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Figura 1.	<i>Difratogramas de raios X dos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃, sintetizado a 30 °C (EAF-HDL-30-9) e do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, sintetizado a 45 °C (EAF-HDL-45-9), preparados em pH 9.....</i>	13
Figura 2.	<i>Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados a 45 °C em pH 9 (EAF-HDL-45-9) e pH 12 (EAF-HDL-45-12).....</i>	14
Figura 3.	<i>Imagem de MEV do composto EAF-HDL-30-12 sintetizado a 30 °C em pH 12.....</i>	15
Figura 4.	<i>Sobreposição dos espectros vibracionais na região do IV dos HDLs do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, sintetizados a 45 °C em pH 9 (EAF-HDL-45-9) e pH 12 (EAF-HDL-45-12).....</i>	15

4. CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Figura 1.	Difratograma da amostra EAF-sílica, sem tratamento. Notar o padrão típico de material com elevada amorficidade.....	36
Figura 2.	Sobreposição dos difratogramas de raios X da EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M, após calcinação a 1.000 °C.....	36
Figura 3.	Distribuição granulométrica do tamanho das partículas da (a) EAF-sílica e (b) EAF-sílica-EM, obtida por difratometria a laser.....	37
Figura 4.	Micrografias de MEV de amostras de EAF-sílica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 5.000× e (b) 88x.....	38
Figura 5.	Curva das análises térmica diferencial e termogravimétrica da EAF-sílica, sem tratamento.....	39
Figura 1S.	Micrografia de MEV EAF-sílica, na forma não densificada. Notar aglomerados com tamanhos entre 10 e 20 μm.....	40
Figura 2S.	Micrografia de MEV EAF-sílica, na forma densificada. Notar aglomerados com tamanhos maior que 100 μm.....	41
Figura 3S.	Micrografias de MEV de EAF-sílica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 1.000×, (b) 1.640x, (c) 2.210x e (d) 2.230x.....	41

5. APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COMO CATALISADOR NA CONVERSÃO ENTRE OS TERPENOS DE *CONOBEA SCOPARIOIDES* DA REGIÃO AMAZÔNICA

Figura 1.	Difratograma de raios X da hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl, sintetizada a 45 °C em pH 11.....	58
Figura 2.	Micrografias de MEV da EAF-HDL-4MgAl, com magnitudes de (a) 2.300x e (b) 5.030x. Observar a morfologia típica de material poroso.	59
Figura 3.	Percentuais dos constituintes majoritários em função da razão OE/A (v/v). Notar os maiores teores em timol nas amostras com maior volume de água e com EAF-HDL-4MgAl.....	60
Figura 4.	Percentuais entre os constituintes majoritários em função do fator de diluição 2x e 10x da amostra OA. Notar os maiores teores de timol nas amostras diluídas 2 vezes e com EAF-HDL-4MgAl.....	60

LISTA DE TABELAS

3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Tabela 1.	Composição química da EAF expressa em óxido.....	13
Tabela 2.	Análise química semiquantitativa dos HDLs por EDS (%-massa).....	13
Tabela 3.	Efeito da temperatura e do pH de síntese sobre os parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> dos HDLs.....	14

4. CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Tabela 1.	Comparação entre a composição química da EAF-sílica e do AEROSIL [®] 380.....	39
Tabela 2.	Valores de D ₁₀ , D ₅₀ e D ₉₀ para as amostras EAF-sílica e EAF-sílica-EM e seus diâmetros médios.....	40

5. APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COMO CATALISADOR NA CONVERSÃO ENTRE OS TERPENOS DE *CONOBEA SCOPARIOIDES* DA REGIÃO AMAZÔNICA

Tabela 1.	Composição dos voláteis identificados no óleo de <i>C. scoparioides</i>	61
-----------	---	----

SUMÁRIO

	DEDICATÓRIA	iv
	AGRADECIMENTOS	v
	EPÍGRAFE	viii
	RESUMO	ix
	ABSTRACT	xi
	LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiii
	LISTA DE TABELAS	xv
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	PARTE EXPERIMENTAL	6
2.1.	FONTES DE Al^{3+} , Mg^{2+} , Cl E CO_3^{2-}	6
2.3.	PREPARO DOS HDLS.....	6
2.4.	PERDA AO FOGO DA EAF-SÍLICA.....	7
2.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	7
2.6.	TESTES CATALÍTICOS COM A EAF-HDL-4MgAl E O ÓLEO ESSENCIAL DE <i>C. SCOPARIOIDES</i>	7
2.6.1.	Preparo e caracterização da hidrotalcita.....	7
2.6.2.	Fonte de óleo essencial.....	8
2.6.3.	Análise química do óleo essencial.....	8
2.6.4.	Testes catalíticos.....	8
3.	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO	10
	ABSTRACT	11
	INTRODUÇÃO	11
	PARTE EXPERIMENTAL	12
	Fontes de Al, Mg, Cl e CO_3	12
	Processo de síntese	12
	Caracterização dos materiais	12
	<i>Fluorescência de raios X</i>	12
	<i>Difração de raios X</i>	12
	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	12
	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV)</i>	12
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	12

	Escória de alto forno	12
	Resíduo da digestão ácida da EAF	13
	Hidróxidos duplos lamelares à base de EAF	13
	CONCLUSÕES	15
	MATERIAL SUPLEMENTAR	16
	AGRADECIMENTOS	16
	REFERÊNCIAS	16
4.	CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO	17
	Abstract	17
	INTRODUÇÃO	17
	PARTE EXPERIMENTAL	21
	Fonte de sílica	21
	Obtenção da EAF-sílica	21
	Perda ao fogo da EAF-sílica	22
	Caracterização dos materiais	22
	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	22
	<i>Difração de raios X, método do pó (XRPD)</i>	23
	<i>Distribuição de tamanho de partícula (DTP)</i>	23
	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	24
	<i>Área específica pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)</i>	24
	<i>Análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG)</i>	24
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
	Composição química da EAF-sílica	24
	Composição mineralógica da EAF-sílica	25
	Distribuição de tamanho de partículas da EAF-sílica antes e após calcinação	27
	Aspectos morfológicos da EAF-sílica	28
	Área específica	29
	Termogravimetria da EAF-sílica	30
	CONCLUSÕES	31
	MATERIAL SUPLEMENTAR	32
	AGRADECIMENTOS	32
	REFERÊNCIAS	32

5.	APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COMO CATALISADOR NA CONVERSÃO ENTRE OS TERPENOS DE <i>CONOBEA SCOPARIOIDES</i> DA REGIÃO AMAZÔNICA	42
	Abstract	42
	INTRODUÇÃO	43
	PARTE EXPERIMENTAL	46
	Preparação da hidrotalcita	46
	Caracterização da hidrotalcita	46
	Fonte de óleo essencial	47
	Análise química do óleo essencial	47
	Testes catalíticos com a EAF-HDL-4MgAl e o óleo essencial de <i>C. scoparioides</i>	48
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
	Caracterização da Hidrotalcita	49
	Caracterização do óleo essencial	50
	Testes catalíticos com a EAF-HDL-4MgAl e o óleo essencial de <i>C. scoparioides</i>	51
	CONCLUSÕES	54
	AGRADECIMENTOS	55
	REFERÊNCIAS	55
6.	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	65
	ANEXOS	69
	ANEXO A- MATERIAL SUPLEMENTAR DO 1º ARTIGO	70
	ANEXO B- CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO 2º ARTIGO	72
	ANEXO C- CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO 3º ARTIGO	73

1. INTRODUÇÃO

A indústria do aço no Brasil é um exemplo de sustentabilidade econômica, ambiental e social do país. O desenvolvimento sustentável é impossível sem o uso do aço. Resistente, durável, flexível e 100% reciclável, o aço é essencial no dia a dia das pessoas. Ele está no transporte, na construção, no lazer, nos hospitais, nas hidrelétricas, nas torres de transmissão de energia, e em inúmeras outras aplicações, trazendo conforto, qualidade e segurança às pessoas (INSTITUTO AÇO BRASIL - IABr 2012).

A produção de aço bruto em 2011 foi 7,0% superior a 2010, atingindo 35,2 milhões de toneladas. Esta produção situa o Brasil como 9º maior produtor mundial. Com esta tendência crescente, cresce também a quantidade de resíduos e coprodutos gerados pelo setor siderúrgico. Só em 2011, foram gerados 22,2 milhões de toneladas destes materiais. Deste total, cerca de 60% são os agregados siderúrgicos, 14% finos e pós; 5% lamas e 21% outros. Os agregados siderúrgicos são destinados, principalmente, à venda (78%) e reutilização interna pelo próprio setor (11%). Os demais percentuais são doação (5%), estoque (5%) e disposição final (1%) (IABr 2012).

Dentre os agregados siderúrgicos, as escórias são de grande importância. A escória de alto forno, por exemplo, usada em substituição ao clínquer na produção de cimento, economiza energia e reduz as emissões de CO₂. Igualmente, as escórias de aciaria, quando utilizadas na construção civil, possuem vantagens ambientais ao substituir recursos naturais não renováveis, como brita e argila, na pavimentação de vias. Outras aplicações relevantes das escórias são os seus usos em base de estradas, nivelamento de terrenos, lastro ferroviário e em agronomia (IABr 2012, Soares 1982, Murphy *et al.* 1997, Shi & Qian 2000).

A identificação de alternativas de aplicações para as escórias é extremamente necessária, propiciando uma solução para a gestão dos impactos ambientais, ocasionados pelas enormes quantidades de escórias dispostas no meio ambiente.

Hoje, a reutilização e reciclagem são formas de uso eficiente de coprodutos. O uso das escórias como matéria-prima de novos materiais é de interesse, não só para o setor siderúrgico, mas também para outros setores nos quais as escórias são utilizadas em substituição a recursos naturais não renováveis.

As escórias são fontes abundantes de silicatos e apresentam baixo custo (Soares 1982, Batagin & Esper 1988, Mendes 1999). São consideradas como uma espécie de vidro de qualidade inferior a dos vidros comerciais. Elas possuem elevado conteúdo em sílica, cujo

teor total varia conforme o tipo de escória. A escória proveniente de aciaria tem uma percentagem em massa, de SiO₂, que varia entre 8 e 22%, contra uma variação de 27 a 43% na escória de alto forno (EAF). Além disto, a EAF possui um teor de Al₂O₃ entre 10 e 15%, bem maior que o encontrado na escória de aciaria (Mendes 1999). Por estas questões, a EAF foi escolhida para ser estudada neste trabalho. O fato da EAF ter elevados teores tanto de SiO₂ como de Al₂O₃, além dos outros cátions di e trivalentes, é determinante para sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs), bem como obter sílica gel.

Os HDLs são argilas aniônicas e podem ser de origem natural ou sintética. Os de origem natural são de ocorrência rara. Os HDLs são materiais com estrutura lamelar, semelhante à da brucita, apresentando cátions magnésio e alumínio no centro dos octaedros e íons hidroxila nos seus vértices. À medida que cátions divalentes são isomorficamente substituídos por trivalentes e, até mesmo tetravalentes, forma-se um excesso de carga positiva nas lamelas que é compensado por ânions interlamelares e moléculas de água. Possuem a seguinte fórmula geral: $M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ (abreviado como $M^{2+}-M^{3+}-A^{m-}$), onde M^{2+} e M^{3+} são cátions di e trivalentes, respectivamente, A^{m-} é um ânion intercalado, x é a fração molar do cátion M^{3+} [$x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$] e n é o número de moléculas de água (Allmann 1970, Taylor 1973, Bish 1980).

Devido a sua capacidade de troca aniônica, facilidade de acomodação de vários cátions na lamela e elevada basicidade, os HDLs estão sendo constantemente investigados nos últimos anos (Kuwahara *et al.* 2010, Cunha *et al.* 2010, Wang *et al.* 2012, Parida, 2012). Eles são facilmente sintetizados em laboratório por rotas simples, à um custo relativamente baixo. Podem ser obtidos com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem estrutural, com as mais variadas propriedades, ajustadas de acordo com as variáveis de síntese.

Kuwahara *et al.* (2010) sintetizaram HDLs tipo hidrocalumita (Ca-Al-Cl), usando uma etapa de lixiviação ácida a partir da EAF, seguida de coprecipitação com hidróxido de sódio a 100 °C. As hidrocalumitas mostraram-se com elevada pureza de fase e com diferentes características, que foram influenciadas pelo pH, razão molar Ca/Al e temperatura, utilizados durante a síntese.

Hayaji *et al.* (2006) sintetizaram HDLs tipo hidrotalcita (Mg-Al-CO₃) a partir de um processo de dissolução de escórias de alumínio, em diferentes ácidos (HCl, HNO₃, H₂SO₄ e água régia) à temperatura ambiente, e resíduo de cloreto de magnésio líquido. As hidrotalcitas

foram sintetizadas a pH: 10,5, constante, por gotejamento simultâneo das soluções dos cátions e de NaOH sobre a solução aquosa de Na₂CO₃. A razão molar Mg/Al obtida foi igual a 2,5.

Os HDLs, devido ao seu caráter básico, são de grande importância no campo ambiental, medicinal e catalítico (Silva *et al.* 2008, Wypych 2009, Queiroz 2009, Silva *et al.* 2010). São materiais bastante promissores para a catálise heterogênea e são usados com eficiência em diversas reações como desidrogenação, desidratação, condensação aldólica, polimerização, isomerização, hidrogenação, transesterificação, além de outras (Choudary *et al.* 2002, Figueras *et al.* 2002). Os HDLs apresentam vantagens quando comparados com os catalisadores convencionais. São bem manipulados durante o processo reacional e são de fácil separação e grande reutilização, o que contribui para um meio ambiente mais limpo.

Embora sejam relatadas várias formas de uso dos HDLs na catálise, os estudos se concentram nos seus óxidos mistos. Os HDLs sintetizadas sem tratamento prévio, são pouco explorados. Surge assim, o interesse de avaliá-los desta forma como materiais catalíticos nas reações entre os terpenos de óleos essenciais de plantas aromáticas da região amazônica.

Kaneda *et al.* (1994,1995) foram os primeiros a pesquisar os HDLs, sem tratamento, como catalisadores para oxidação Bayer-Villiger de cetonas usando hidrotalcitas dos sistemas MgAl, MgCuAl e MgFeAl. Em 2002, Kishore & Kannan (2002) relataram pela primeira vez o uso potente de hidrotalcitas na transformação dos terpenos eugenol e safrol em isoeugenol e isosafrol, respectivamente. Estes autores compararam a atividade catalítica da hidrotalcita Mg/Al: 4 com catalisadores convencionais e observaram que a conversão de 9 e 5% de eugenol para isoeugenol atribuída a KOH e KO^tBu, respectivamente, foi bem menor que a realizada pela hidrotalcita Mg/Al: 4.

É inevitável a substituição de catalisadores convencionais por catalisadores sólidos para a transformação dos terpenos. Acredita-se que as hidrotalcitas sejam materiais bastante promissores na síntese de uma diversidade de produtos de importância comercial a partir de transformações de uma gama de terpenos, com características semelhantes aos terpenos eugenol e safrol.

Os terpenos são os constituintes mais abundantes dos óleos essenciais de muitas plantas e flores (Maia & Andrade 2009). No óleo essencial de *Conoclea scoparioides* (Cham. & Schltdl.) Benth., por exemplo, estão contidos o α -felandreno, ρ -cimeno, éter metílico do timol e timol, como principais terpenos, com timol em maior quantidade (Morais *et al.* 1972, Maia *et al.* 200, Rebelo *et al.* 2009). O timol é um monoterpene fenólico, conhecido como um

dos mais poderosos anti-sépticos. Ele é usado em pastilhas para tosse (Valda®), adesivos anti-inflamatórios (Salonpas®), pomadas descongestionantes (Vick®) e em higienizações bucais de humanos (Euthymol® e Listerine®) e de cães e gatos (Gelsept®). O timol ainda apresenta outras atividades como antioxidante, inseticida, repelente, antifúngica, antibacteriana e anti-inflamatória (Aeschbach *et al.* 1994, Pandey *et al.* 2009, Ahmad *et al.* 2010, Mathela *et al.* 2010, Riella *et al.* 2010). O óleo essencial de *C. scoparioides*, portanto, é bastante promissor para ser explorado comercialmente, pois apresenta o timol como constituinte majoritário.

A *C. scoparioides* (Cham. & Schltld.) Benth. é uma planta nativa e não endêmica do Brasil, sua ocorrência nas Américas é noticiada desde o México até o Sul do Brasil. Ela constitui o gênero *Conobea Aubl.* e pertence a família *Plantaginaceae*. Tem seu *habitat* em áreas alagáveis e cresce ereta a ascendente, atingindo alturas variadas entre 20 e 75 cm (Souza & Giulietti, 2009). No Brasil, é conhecida como pataqueira ou vassourinha-do-brejo e é usada em banhos-de-cheiro e no tratamento de doença provocada pela ausência de vitamina B1 (Caminhoá 1877, Maia *et al.* 2001). Na Colômbia, a espécie é tradicionalmente usada como antibacteriana, antimalárica, leishmanicida, entre outras (Musza *et al.* 1994, Weniger *et al.* 2001).

Assim como os HDLs, a sílica gel também é de grande importância. Ela se apresenta em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) isolados, vicinais, e geminais (HO-Si-OH) dispersos em sua superfície (Iler 1979, Gates 1992). No entanto, possuem características ácidas, contrárias das apresentadas pelos HDLs.

A desigual distribuição de densidade eletrônica, nos grupos silanóis, faz com que os mesmos manifestem um comportamento de um ácido fraco de Bronsted, responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica, sendo sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz (Gates 1992, Salesa *et al.* 2004).

A sílica gel é amplamente utilizada nas áreas de alta tecnologia. Ela é um polímero inorgânico inerte, com elevadas resistência, amorficidade, área específica, porosidade, estabilidade térmica, mecânica e química, além de fácil moagem e alta reatividade (Greenwood & Earnshaw 2002). Estas propriedades podem ser controladas durante sua síntese. Vários métodos são usados para sintetizar a sílica gel, incluindo lixiviação química (Yalçin & Sevinç 2001), processamento sol-gel (Loy & Shea 1995) e sinterização no estado sólido (Yong-Taeg *et al.* 2002). Entretanto, o mais empregado é o processo sol-gel, que

permite um melhor controle do crescimento das partículas coloidais de sílica, garantido características desejáveis como o diâmetro das esferas e a área específica (Pang *et al.* 2001).

Desta forma, a sílica gel se sobressai como um sólido dotado de propriedades específicas, usada como matéria-prima em zeólitas (Caovilla *et al.* 2009), MCM (Rivera-Muñoz *et al.* 2003), cerâmicas (Chan *et al.* 2000), refratários (Della *et al.* 2001), materiais de construção civil (Carmo & Portella 2008), pozolânicos (Cordeiro *et al.* 2009), argamassa (Silva *et al.* 2007), entre outros usos. Quando sua superfície é quimicamente modificada por um agente organofuncionalizante (Iler 1979, Arakaki & Airoidi 1999), a sílica gel pode ser usada como suporte para catalisadores (Johnson & Stein 2000), fase estacionária em cromatografia líquida de alta eficiência (Silva *et al.* 2004), agente sequestrante de metais (Airoidi & Farias 2000), em encapsulamento e liberação controlada de fármacos (Zhou *et al.* 2007), em tecnologias fotodinâmicas nas terapias do câncer (Ohulchansky 2007).

Devido à versatilidade que a sílica gel e os HDLs apresentam, é de fundamental importância obtê-los por meio de procedimentos simples e de baixo custo. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo sintetizar HDLs e sílica gel a partir da escória de alto forno (EAF), com ênfase no uso do HDL como catalisador na conversão entre os terpenos do óleo essencial de *C. scoparioides*. Certamente, uma contribuição para uma nova aplicação da EAF, minimizando tanto a sua disposição final, e possíveis problemas ambientais, como custos de produção de novos materiais, além de agregar valores tanto a EAF como aos produtos feitos a partir dela.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. FONTES DE Al^{3+} , Mg^{2+} , Cl^- E CO_3^{2-}

A EAF, proveniente de uma siderúrgica da cidade de Marabá/PA, foi usada como matéria-prima para fornecer os cátions, principalmente o Al^{3+} , utilizados na síntese dos HDLs tipo hidrotalcita, enquanto que os reagentes de pureza analítica como $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl , bem como a água destilada usada nas soluções de síntese, foram usados como fonte de Mg^{2+} , Cl^- e CO_3^{2-} .

2.2. PREPARO DA SOLUÇÃO DE EAF

A EAF foi pulverizada em um moinho de almofariz, marca Retsch modelo RMO 30903, e em seguida digerida em ácido clorídrico (HCl) e filtrada a vácuo. O resíduo da digestão foi lavado com água deionizada e caracterizado por difração e fluorescência de raios X. A solução ácida obtida foi codificada como solução de EAF e usada para a síntese de HDLs.

A EAF pulverizada em um moinho marca RETSCH, tipo RMO 30903, com granulação entre 70-250 mesh, foi digerida em HCl a quente. À mistura resultante foi adicionada quantidades de água destilada, que em seguida foi filtrada a vácuo. A solução ácida obtida (solução de EAF), de concentração conhecida, foi usada para a síntese de HDLs, enquanto que o resíduo da digestão (EAF-sílica) foi seco em temperatura ambiente e, então, caracterizado.

2.3. PREPARO DOS HDLS

A síntese dos HDLs à base de EAF seguiu o método de co-precipitação a pH crescente descrito por Cavani *et al.* (1991). O experimento consistiu em misturar uma solução aquosa de NaOH com a solução de EAF e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com valor teórico da razão molar Mg/Al : 3,5. A mistura foi vigorosamente agitada e o gel de síntese formado foi submetido a um tratamento hidrotérmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 19 h, seguido de filtração, lavagem com água deionizada e secagem a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. A temperatura (30 e $45\text{ }^\circ\text{C}$) e o pH final de síntese (9 e 12) foram as variáveis investigadas no processo de formação dos HDLs. Os HDLs foram codificados com as iniciais da escória de alto forno (EAF) e do hidróxido duplo lamelar (HDL) e pelos valores de temperatura (T) e pH de síntese (pH), como: EAF-HDL-T-pH.

2.4. PERDA AO FOGO DA EAF-SÍLICA

A EAF-sílica obtida foi dividida em duas partes. Uma parte foi submetida a um aquecimento em estufa a 110 °C por 1 h, enquanto que na outra parte não foi feito este pré-aquecimento. Em seguida, ambas as partes foram levadas, separadamente, a mufla em temperaturas entre 900 e 1.000 °C por 1 h para determinação da água de constituição. A parte da EAF-sílica que foi submetida, somente ao aquecimento em mufla foi codificada como EAF-sílica-M, enquanto aquela parte pré-aquecida em estufa foi codificada de EAF-sílica-EM.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A EAF teve a sua composição química e mineralógica determinada por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X, método do pó (XRPD). Os HDLs foram caracterizados por XRPD, espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV).

A EAF-sílica foi caracterizada por FRX, XRPD, MEV, análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG), medida de área específica pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) e distribuição de tamanho de partículas, método do laser (DTP). As amostras EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M foram caracterizadas somente por XRPD e DTP.

As análises foram realizadas nos laboratórios do Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA (FRX, XRPD, MEV e DTP) e do Programa de Pós Graduação em Química da UFPA (DTA, TG e B.E.T.).

2.6. TESTES CATALÍTICOS COM A EAF-HDL-4MgAl E O ÓLEO ESSENCIAL DE *C. SCOPARIOIDES*

2.6.1. Preparo e caracterização da hidrotalcita

Uma hidrotalcita (EAF-HDL-4MgAl) à base de escória de alto forno, com valor teórico da razão molar Mg/Al igual a 4 foi sintetizada a 45 °C em pH 11. O método de síntese foi o mesmo daquele usado no preparo dos HDLs à base de EAF, anteriormente descrito, neste trabalho. A EAF-HDL-4MgAl foi caracterizada por XRPD, EDS e MEV.

2.6.2. Fonte de óleo essencial

A amostra de óleo essencial utilizada neste trabalho foi a mesma que Rebelo *et al.*²⁴ estudaram. No sentido de comparar a composição química do óleo essencial de *C. scoparioides*, obtido e analisado em agosto de 2005, foi feita novamente as análises qualitativa e quantitativa do mesmo.

2.6.3. Análise química do óleo essencial

A análise qualitativa dos constituintes voláteis foi realizada em um cromatógrafo de fase gasosa (Focus) acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) Thermo, modelo DSQII, enquanto que a análise quantitativa foi feita em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG-DIC) Thermo (Focus). Em ambas as análises, os equipamentos foram operados sob as mesmas condições, com apenas algumas diferenças como o gás de arraste hélio (CG-EM) e nitrogênio (CG-DIC), temperaturas do injetor e detector de 250 °C (CG-DIC) e do injetor 240 °C (CG-EM), temperatura do forno programada para 60-300 °C (CG-DIC) e para 60-240 °C (CG-EM). O percentual de cada constituinte (%) foi obtido a partir da integração eletrônica do DIC. Para cada experimento foram feitas 3 corridas para obtenção da média dos percentuais.

Cada constituinte foi identificado através da comparação de seu espectro de massas com espectros existentes na literatura Adams (2007), com espectros avaliados pelo banco de dados (Willey, NIST) do equipamento e, também pela comparação do índice de retenção (IR) com aqueles da literatura.⁶³ Os IR foram determinados através de uma equação que relaciona o tempo de retenção (TR) dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos, (C₈-C₂₄), injetados nas mesmas condições cromatográficas das amostras.

As análises foram realizadas no laboratório de cromatografia do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFPA.

2.6.4. Testes catalíticos

As reações catalíticas foram conduzidas em frascos de vidro âmbar, segundo a metodologia descrita por Kishore e Kannan.²⁵ O óleo essencial, o solvente e a EAF-HDL-4MgAl foram adicionados todos de uma só vez e mantidos em contato por 24 h, sob agitação,

em temperatura próxima de 28 °C. As variáveis investigadas foram os solventes (etanol e água), a razão (v/v) etanol: água e o fator de diluição (x). A razão mássica óleo: EAF-HDL-4MgAl usada foi igual a 1. Em seguida foi feita a extração com *n*-hexano para realização das análises químicas dos produtos, sob condições idênticas aquelas feitas para o óleo essencial.

3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

**Monaliza Maia Rebelo*, Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha e José Augusto
Martins Corrêa**

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 1, 66075-110
Belém – PA, Brasil

Publicado na Revista Química Nova

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Monaliza Maia Rebelo*, Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha e José Augusto Martins Corrêa
 Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Recebido em 14/4/11; aceito em 8/11/11; publicado na web em 13/1/12

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES PRODUCED FROM BLAST FURNACE SLAG. Hydrotalcite like compounds (HT) were prepared by co-precipitation (Mg/Al = 3.5), using an acid solution with blast furnace slag and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and aqueous solutions of NaOH. The following synthesis variables were investigated: temperature (30 and 45 °C) and pH (9 and 12). Depending of the temperature two systems were observed: Mg-Al- CO_3 (T = 30 °C); Mg-Al-Cl- CO_3 (T = 45 °C). An increase in the pH of synthesis and Mg^{2+} concentration produced HTs well-crystallized and with greater values of all cell parameters. The study showed the potentiality of BFS in the synthesis of well-crystallized LDHs without the presence of other crystalline phases.

Keywords: blast furnace slag; layered double hydroxides (LDHs); syntheses.

INTRODUÇÃO

A atual situação em torno da disposição de resíduos industriais tornou-se uma séria preocupação que ameaça o meio ambiente, a saúde e a qualidade de vida. Quando os resíduos industriais são dispostos de maneira inadequada, causam graves problemas ambientais como contaminação das águas subterrâneas por lixiviação de metais tóxicos e emissões de material particulado para áreas vizinhas. A reciclagem de resíduos mostra-se como uma alternativa capaz de minimizar os impactos ambientais decorrentes do processo produtivo.¹

A produção de aço gera uma série de resíduos industriais. Entre os vários tipos de resíduos, a escória de alto forno (EAF) tem atraído muita atenção, já que a sua produção ultrapassa a de qualquer outro resíduo.¹ A indústria do aço no Brasil, representada por 14 empresas privadas, foi responsável pela produção, em 2010, de 32,9 milhões de toneladas de aço bruto, levando o país a ocupar a 9ª posição no *ranking* da produção mundial.² De acordo com análises do Instituto Aço Brasil, a produção acumulada de janeiro a novembro de 2011 totalizou 34,9 milhões de toneladas de aço bruto e 27,3 milhões de toneladas de ferro-gusa, o que representa, em média, um volume total de 13,4 milhões de toneladas de escórias, oriundas do alto forno e da aciaria.²

A EAF é formada pela mistura entre a ganga do minério de ferro com as cinzas do coque ou carvão vegetal e do calcário, utilizado como fundente no processo de fabricação do ferro-gusa.³ Sua composição química é majoritariamente Ca, Si, Al e Mg, bem como uma pequena quantidade de Fe, Ti e Mn.³⁻⁵ O tamanho de suas partículas e estrutura variam em função da velocidade de resfriamento da EAF na água ou no ar. Ao ser resfriada bruscamente, a EAF adquire estrutura vítrea e forma granular, apresentando propriedades hidráulicas latentes; mas, se o processo empregado for o resfriamento lento, a escória cristaliza, formando um produto sem atividade hidráulica, constituído por silicatos e aluminossilicatos cálcicos. Nas escórias básicas ($CaO/SiO_2 > 1$) há predominância de melilitas (akermanita e gehlenita) e merwinita, enquanto que nas ácidas ($CaO/SiO_2 < 1$) ocorre principalmente wollastonita e anortita.^{4,6,7}

A EAF é um material nobre por suas características físico-químicas que, moída a uma granulometria adequada e com adição de ativadores, adquire propriedades aglomerantes.⁶ A EAF tem sido reciclada principalmente como cimento hidráulico, concreto, agregado e materiais de pavimentação em trabalhos de engenharia civil.^{8,9} No

entanto, a produção de ferro e, conseqüentemente, de EAF aumentou em todo o mundo, de tal forma que o volume de EAF produzido, em breve, ultrapassará a demanda e o consumo. É essencial, portanto, o contínuo desenvolvimento de processos de reciclagem de EAF novos e avançados.

O uso da EAF como produto de partida para a síntese de HDLs deve-se às suas características químicas, especialmente à presença de metais di e trivalentes, em particular o alumínio.

Os HDLs, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, possuem uma fórmula geral que é representada por $M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ (abreviado como $M^{2+}-M^{3+}-A^{m-}$), onde M^{2+} e M^{3+} são íons metálicos di e trivalentes, respectivamente, A^{m-} é um ânion intercalado, x é a fração molar do cátion M^{3+} [$x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$] e n é o número de moléculas de água.^{10,11} São compostos que apresentam características estruturais onde cátions metálicos, geralmente, di e trivalentes, ocupam o interior de octaedros e estão ligados com íons hidroxila nos seus vértices, organizados em uma estrutura semelhante à da brucita ($Mg(OH)_2$). Quando cátions divalentes são isomorficamente substituídos por trivalentes, gera-se um excesso de cargas positivas nas lamelas que é compensado por ânions interlamelares e moléculas de água.¹²

Os HDLs vêm recebendo uma crescente atenção por possuírem uma ampla variedade de aplicações, no campo ambiental, medicinal¹³⁻¹⁵ e na indústria de catálise,¹⁶⁻¹⁸ devido a sua: capacidade de troca aniônica; facilidade de acomodação de cátions metálicos na lamela e, elevada basicidade das lamelas superficiais.

A ocorrência natural dos HDLs é bastante limitada. Contudo, sua produção via síntese química pode ser alcançada em laboratório por rotas simples e de baixo custo, o que permite a obtenção de sólidos com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem estrutural, com as mais variadas propriedades, ajustadas de acordo com a finalidade desejada. Apesar da expressividade em números de patentes e artigos científicos publicados sobre aplicações de EAF e sobre síntese de HDLs, não se encontra registro algum quanto à aplicação de EAF, como matéria-prima, para a preparação de HDLs com estruturas semelhantes à da hidrotalcita ($Mg-Al-CO_3$).

Kuwahara *et al.*¹ sintetizaram HDLs tipo hidrocalumita (Ca-Al-Cl), usando uma etapa de lixiviação ácida a partir da EAF, seguida de coprecipitação com hidróxido de sódio a 100 °C. Seu produto de síntese mostrou unicamente a presença de hidrocalumita como fase cristalina, cujo grau de ordem estrutural foi maior na medida em que o pH e a temperatura de síntese foram elevados. As melhores condições

*e-mail: monalizamaia@yahoo.com.br

de síntese para a formação de hidrocalumita foram pH (11,5), razão molar Ca/Al = 2,03 e principalmente temperatura (100 °C). Foram também observadas quantidades de outros cátions metálicos (Mg, Fe, Mn, Ti, Si) na estrutura das hidrocalumitas.

Na patente de Hayaji *et al.*,¹⁹ os HDLs tipo hidrocalumita (Mg-Al-CO₃) foram sintetizados a partir de escórias de alumínio e resíduo de cloreto de magnésio líquido. A escória de alumínio foi submetida a um processo de dissolução em diferentes ácidos (HCl, HNO₃, H₂SO₄ e água régia) à temperatura ambiente. As hidrocalumitas foram formadas em pH = 10,5 constante, numa razão molar Mg/Al = 2,5, por gotejamento simultâneo das soluções dos cátions e de NaOH sobre a solução aquosa de Na₂CO₃.

Com base na composição química da EAF e considerando a estequiometria dos HDLs, este trabalho teve como objetivo sintetizar materiais tipo hidrocalumita sem a presença de outras fases cristalinas, por meio da coprecipitação a pH crescente. Para isso, utilizou-se somente NaOH como agente precipitante. A EAF foi digerida em ácido clorídrico (HCl) e a solução obtida foi misturada com quantidades suficientes de MgCl₂.6H₂O para estabelecer a razão molar Mg/Al = 3,5. Foram investigados os efeitos da temperatura e do pH de síntese nas características dos HDLs.

PARTE EXPERIMENTAL

Fontes de Al, Mg, Cl e CO₃

Como fonte dos elementos utilizados na síntese dos HDLs tipo hidrocalumita foi utilizada escória de alto forno, proveniente de uma siderúrgica da cidade de Marabá/PA (Al, Mg) e reagentes de pureza analítica (MgCl₂.6H₂O, NaOH, HCl).

Processo de síntese

A EAF foi pulverizada em um moinho de almofariz, marca Retsch modelo RMO 30903, e em seguida digerida em ácido clorídrico (HCl) e filtrada a vácuo. O resíduo da digestão foi lavado com água deionizada e caracterizado por difração e fluorescência de raios X. A solução ácida obtida foi codificada como solução de EAF e usada para a síntese de HDLs.

OS HDLs foram preparados por coprecipitação a pH crescente.²⁰ Foram preparadas duas soluções. A primeira, (solução A), composta da mistura entre a solução de EAF e MgCl₂.6H₂O, com valor teórico da razão molar Mg/Al igual a 3,5; a segunda, (solução B), composta somente por NaOH em meio aquoso.

O experimento consistiu em misturar as soluções A e B, sob vigorosa agitação. Utilizou-se um peagâmetro digital, marca Schott modelo Handylab 1, para medir o valor de pH final desejado. A suspensão formada foi agitada por mais 4 h e, em seguida, o gel de síntese foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 100 °C por 19 h, seguido de filtração, lavagem com água deionizada até atingir pH neutro e secagem a 100 °C durante 12 h. Para estudar o processo de formação dos HDLs investigou-se o efeito da temperatura de síntese (30 e 45 °C) e do pH final de síntese (9 e 12).

Caracterização dos materiais

A EAF teve a sua composição química e mineralógica determinada por fluorescência e difração de raios X. Os HDLs foram caracterizados por difração de raios X, método do pó – XRPD, espectrometria de energia dispersiva de raios X – EDS, microscopia eletrônica de varredura – MEV e espectroscopia vibracional na região do infravermelho – EIV. Os HDLs foram codificados com as iniciais da escória de alto forno (EAF) e do hidróxido duplo lamelar (HDL)

e pelos valores de temperatura (T) e pH de síntese (pH), como: EAF-HDL-T-pH.

Fluorescência de raios X

A composição química da EAF foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se um espectrômetro sequencial Axios Minerals, tubo de raios X cerâmico anodo de Rh de 2,4 kW, PANalytical. As concentrações dos elementos foram estabelecidas através do programa IQ+ Semiquant. A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

Difração de raios X

As análises mineralógicas foram realizadas por difratometria de raios X, método do pó (XRPD). Utilizou-se um difratômetro, marca PANalytical modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta), modelo PW 3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 Kv e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu (K α_1 1,540598 Å). A aquisição de dados dos registros foi obtida com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore*, versão 2.1b, também da PANalytical. Os registros foram realizados no intervalo de 5 a 75 °2 θ .

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas e o tamanho dos cristais foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um equipamento modelo LEO-1430. As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons de 90 μ A, voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro ou platina. Concomitante às análises de MEV, foi determinada a proporção entre cátions metálicos, mais especificamente Mg²⁺:Al³⁺, através da microanálise por espectrometria de dispersão de energia de raios X/EDS.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV)

O ânion carbonato intercalado na estrutura dos HDLs foi determinado por EIV. Os espectros vibracionais das amostras foram registrados no intervalo de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. Os espectros foram registrados em um aparelho de marca Thermo Electron Corporation, modelo IR 100. As amostras foram secas ao ar em estufa a 100 °C por 24 h e, em seguida, colocadas em dessecador com sílica gel. Uma mistura de 200 mg de KBr grau espectroscópico e 1,5 mg de cada amostra pulverizada foram homogeneizadas e preparadas em pastilhas de 1 cm de diâmetro a uma pressão de 1,8 Kbar sob vácuo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Escória de alto forno

Os principais minerais observados no difratograma de raios X da EAF (Figura 1S, material suplementar) foram a gehlenita (Ca₂Al[AlSiO₇]) com reflexões 3,06, 2,84, 1,75 Å e a pseudowollastonita (CaSiO₃), com reflexões 3,23, 2,81, 1,98 Å. Estes valores são semelhantes aos encontrados nas fichas PDF 01-087-0968 (gehlenita) e PDF 01-074-0874 (pseudowollastonita).

A composição química da EAF, expressa em óxido, está listada na Tabela 1. A análise química, por FRX, mostrou como constituintes principais CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO. Eles representam aproximadamente 98% da massa total da EAF e a razão Mg/Al é 0,1. A EAF é considerada ácida por apresentar a razão CaO/SiO₂ < 1. Os com-

ponentes Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 e SO_3 também estão presentes na EAF, porém em pequenas quantidades.

Tabela 1. Composição química da EAF expressa em óxido

Constituintes	Concentração %-massa
SiO_2	42,39
CaO	41,42
Al_2O_3	13,32
MgO	1,07
Fe_2O_3	0,40
K_2O	0,29
Na_2O	0,18
MnO	0,44
P_2O_5	0,01
SO_3	0,11
TiO_2	0,31
Total	99,94

Resíduo da digestão ácida da EAF

O resíduo resultante da digestão da EAF em HCl foi analisado por meio de difração e fluorescência de raios X. Os padrões de difração do resíduo indicaram apenas a presença de substâncias amorfas. Sua composição química em base livre de umidade é fundamentalmente SiO_2 (> 99%-massa) com apenas 0,24%-massa de outros componentes (CaO , K_2O , e Al_2O_3). A concentração dos cátions (mmol) na solução de EAF é: $\text{Ca}^{2+} = 7,40$, $\text{Al}^{3+} = 2,61$, $\text{Mg}^{2+} = 0,27$, $\text{Fe}^{3+} = 0,05$, $\text{K}^+ = 0,06$, $\text{Na}^+ = 0,06$ e $\text{Mn}^{2+} = 0,06$ ($n = 2$ ou 3).

Hidróxidos duplos lamelares à base de EAF

Os HDLs sintetizados em temperatura de 30 °C (EAF-HDL-30-9 e EAF-HDL-30-12) mostram a intercalação do ânion carbonato (CO_3^{2-}), formando, portanto, HDLs do sistema Mg-Al- CO_3 . A quantidade apropriada de CO_3^{2-} para formação dos HDLs foi provavelmente introduzida através do sequestro de CO_2 da atmosfera e da água deionizada, uma vez que no preparo das soluções de síntese não foi utilizada nenhuma substância contendo CO_3^{2-} .

Quando os HDLs são sintetizados à temperatura de 45 °C (EAF-HDL-45-9 e EAF-HDL-45-12), além da presença do carbonato, verifica-se a intercalação do íon cloreto. O cloreto é proveniente tanto do HCl, como do sal utilizado $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, adicionados no preparo da solução A. Portanto, os HDLs formados a 45 °C são do sistema Mg-Al-Cl- CO_3 . Miyata²¹ sintetizou vários compostos do tipo hidrotalcita e observou que o CO_3^{2-} também estava presente em todos os sistemas, inclusive no Mg-Al-Cl. A quantidade de CO_3^{2-} contida nos HDLs foi incorporada nos produtos, porque o CO_3^{2-} é o ânion que melhor estabiliza a estrutura destes compostos e possui eletronegatividade maior que aquela observada nos ânions monovalentes.

A presença dos ânions foi determinada por análises de EDS (Tabela 2) e confirmada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Para as amostras do sistema Mg-Al-Cl- CO_3 , as análises por EDS indicam uma quantidade de cloreto entre 5,68 e 5,98%-massa e o carbonato estava abaixo do limite de detecção do aparelho. Esse último, entretanto, foi confirmado através da análise de EIV. Nas amostras do sistema Mg-Al- CO_3 , o CO_3^{2-} pode ser confirmado tanto por espectroscopia vibracional na região do infravermelho como por EDS. Os valores observados estão entre 21,5 e 22,3%-massa.

Tabela 2. Análise química semiquantitativa dos HDLs por EDS (%-massa)

Elementos	Amostra			
	EAF-HDL-30-9	EAF-HDL-30-12	EAF-HDL-45-9	EAF-HDL-45-12
C	4,46	4,31	nd	nd
O	63,10	61,01	54,88	55,88
Na	0,78	0,49	0,35	0,38
Mg	21,34	22,68	26,00	27,58
Al	8,79	6,86	11,40	9,07
Si	0,70	0,82	0,54	0,25
Cl	0,02	0,04	5,68	5,98
Ca	0,28	3,32	nd	nd
Ti	0,16	0,12	0,19	0,13
Mn	0,25	0,19	0,55	0,48
Fe	0,13	0,15	0,41	0,26

nd - Não detectado.

Nos padrões de difração de raios X dos compostos sintetizados a 30 e a 45 °C, em pH = 9 (Figura 1), observa-se que os HDLs EAF-HDL-30-9 e EAF-HDL-45-9 possuem espaçamentos basais $d(003)$ iguais a 7,73 e 7,81 Å, respectivamente. As distâncias interplanares encontradas para os materiais sintetizados coincidem com os valores reportados na literatura para HDLs contendo carbonato²² e cloreto.²³

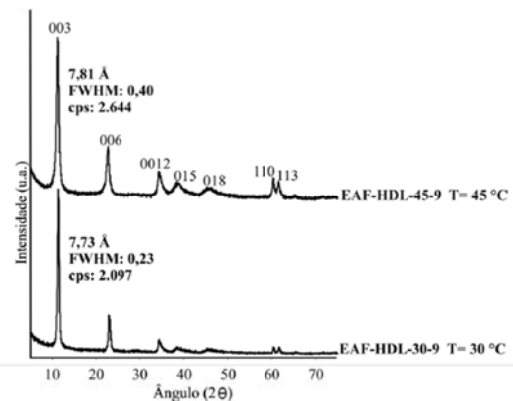


Figura 1. Difratogramas de raios X dos HDLs do sistema Mg-Al- CO_3 , sintetizado a 30 °C (EAF-HDL-30-9) e do sistema Mg-Al-Cl- CO_3 , sintetizado a 45 °C (EAF-HDL-45-9), preparados em pH 9

A diferença entre os HDLs do sistema Mg-Al- CO_3 e Mg-Al-Cl- CO_3 é demonstrada através dos valores de espaçamento basal e da largura a meia altura (FWHM) da reflexão (003). Na Figura 1 verifica-se que os HDLs do sistema Mg-Al-Cl- CO_3 mostram maiores valores de d e de $\text{FWHM} = 0,40$. Segundo Miyata,²¹ quando dois ânions com pequena diferença entre seus raios estão presentes no mesmo espaço interlamelar, o padrão de difração desse composto mostrará uma reflexão basal (003) mais intensa/larga, como se as duas reflexões basais dos dois sistemas de ânions isolados estivessem sobrepostas.

Os HDLs sintetizados a 30 e a 45 °C foram obtidos em diferentes valores de pH final de síntese (9 e 12). Verifica-se, nas Tabelas 2 e 3, que a razão molar entre $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, nos HDLs sintetizados, ficou entre 2,6 e 3,7, próximas da razão molar teórica da solução de síntese de partida (3,5). Os HDLs preparados em elevado valor de pH mostraram razões molares Mg/Al muito similares às razões molares

teóricas. Este fato sugere que há uma correlação entre o teor de magnésio com o valor de pH final de síntese, além da influência da temperatura. Percebe-se uma tendência crescente da quantidade de Mg nos HDLs com o aumento do pH e da temperatura, o que pode indicar que nas condições de síntese, realizada em pH igual a 9, o magnésio continua solúvel, impossibilitando sua total precipitação. Cavani *et al.*²⁰ ressaltam que cátions divalentes precipitam em valores de pHs mais elevados que os trivalentes.

A Tabela 2 mostra, ainda, a presença de outros elementos em menor percentagem. Estes apresentam comportamento contrário ao Mg em função do pH. De modo geral, há uma redução na sua concentração com o aumento do pH de síntese. Isto sugere que, além do Al, os cátions Mn^{2+} e Fe^{2+} ($n = 2$ ou 3) foram provavelmente incorporados na lamela dos HDLs, ocupando alguns centros octaédricos. As espécies tetravalentes Ti^{4+} e Si^{4+} foram também observadas por Kuwahara *et al.*¹ em seu trabalho sobre síntese de hidrocalumitas a partir de escória de alto forno. Segundo esses autores, estes elementos podem estar localizados sobre a superfície dos cristalitos dos HDL ou, ainda, podem formar oxianions que são intercalados na estrutura dos HDLs, o que é corroborado por este trabalho.

Observa-se, ainda, que os HDLs preparados em baixo valor de pH têm menor razão molar Mg/Al e, portanto, maior densidade de carga positiva nas suas lamelas, o que de certa forma favorece um menor grau de ordenamento estrutural e/ou redução do tamanho dos cristalitos, verificado através do alargamento das reflexões basais dos compostos EAF-HDL-45-9, FWHM = 0,40, contra EAF-HDL-45-12, FWHM = 0,25 (Figura 2). Portanto, os HDLs sintetizados em pH = 9 apresentam menor grau de ordenamento estrutural que aqueles preparados em pH = 12. Estes resultados estão de acordo com as observações de Miyata²¹ e Kuwahara *et al.*¹ que mostraram que HDLs com diversos ânions intercalados e preparados em diferentes pH possuem a largura da reflexão (003) mais larga para cristalitos de menor tamanho, cujo pH de síntese também é menor.

Em todos os difratogramas de raios X dos compostos sintetizados, observam-se somente reflexões de estrutura lamelar, típica de hidrotalcita. Os resultados demonstram que os compostos apresentam pureza de fase e diferentes graus de ordenamento estrutural, com o maior ordenamento sendo obtido em pH = 12 (Figura 2). Percebe-se, também, que as intensidades dos picos se tornaram gradualmente mais intensas e agudas com o aumento do pH de síntese. Verificou-se que a intensidade do reflexo (003) do EAF-HDL-45-12, além de mais aguda, é mais intensa (cps = 5.256) do que aquela observada no EAF-HDL-45-9 (cps = 2.644).

Comparando-se o perfil de difração de raios X dos compostos analisados, percebe-se o alto grau de pureza de fase dos HDLs sin-

tetizados a pH crescente, mesmo quando preparados em um grande intervalo de pH (9 a 12). A amostra EAF-HDL-30-12, sintetizada a pH = 12 e 30 °C, foi a única que diferiu das demais. No seu difratograma verificou-se outra fase cristalina, com reflexões em 3,04; 2,29 e 2,10 Å, indicando a presença de calcita ($CaCO_3$) (Figura 2S, material suplementar). A formação da calcita foi, provavelmente, favorecida pelas condições de síntese e pelo alto teor em CaO (41,42%-massa) na escória de alto forno. Estes resultados contradizem Cavani *et al.*²⁰ que consideram difícil a obtenção de HDLs puros por meio da coprecipitação a pH crescente.

Os dados de distância interplanar d_{hkl} dos HDLs sintetizados estão listados na Tabela 1S (material suplementar), juntamente com os dados da literatura.^{22,23}

As reflexões d_{hkl} observadas nos difratogramas dos HDLs sintetizados foram comparadas com os padrões do banco de dados do programa da Philips (*X-Pert High Score*), que se utiliza de padrões difratométricos do JCPDS-ICDD. Foi constatado que os valores concordam razoavelmente com os atribuídos à hidrotalcita ($Mg-Al-CO_3$), da ficha PDF (01-089-0460). Embora os HDLs EAF-HDL-45-9 e EAF-HDL-45-12 apresentem similaridade quando comparados com a ficha PDF de hidrotalcita, deve-se destacar que estes materiais apresentam, além do carbonato, o cloreto no seu espaço interlamelar.

Para uma análise estrutural mais precisa, os parâmetros cristalográficos da cela a e c foram calculados utilizando os dados de XRPD. O espaçamento basal d foi calculado utilizando-se a Equação de Bragg, a partir da reflexão de maior ordem possível, neste caso (003). Os valores dos parâmetros a e c foram obtidos segundo as Equações propostas por Debye-Scherrer.²²⁻²⁶ O parâmetro c foi calculado através da multiplicação de $d(003)$ em Å pelo índice 3, ou seja, $c = 3d_{003}$. O parâmetro a foi calculado por meio da multiplicação de $d(110)$ em Å por 2, isto é, $a = 2d_{110}$. Os resultados estão resumidos na Tabela 3, mostrando que os parâmetros estruturais concordam com os dados publicados para a hidrotalcita.²⁷

Tabela 3. Efeito da temperatura e do pH de síntese sobre os parâmetros a e c dos HDLs

	T (°C)	pH final	Razão molar Mg/Al	Parâmetros de cela (Å)	
				$a=b$	c
EAF-HDL-30-9	30	9	2,7	3,06	23,18
EAF-HDL-30-12	30	12	3,7	3,08	23,74
EAF-HDL-45-9	45	9	2,6	3,06	23,43
EAF-HDL-45-12	45	12	3,4	3,08	23,95

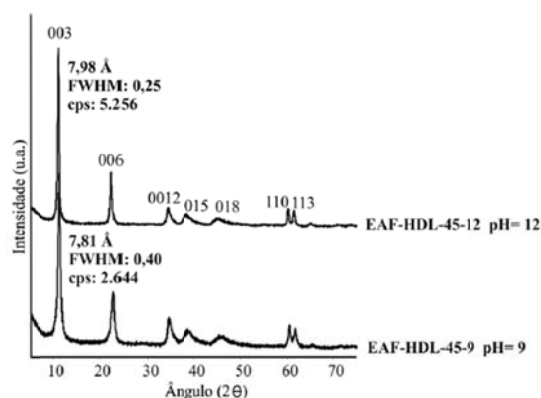


Figura 2. Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados a 45 °C em pH 9 (EAF-HDL-45-9) e pH 12 (EAF-HDL-45-12)

Analizando a Tabela 3 é possível observar um aumento nos valores dos parâmetros a e c da cela unitária com o aumento dos valores da temperatura e do pH final de síntese. Os maiores valores de a e c observados comprovam que os HDLs sintetizados nestas condições apresentam um maior teor em Mg^{2+} , cujo raio iônico é maior que o do Al^{3+} . O aumento do parâmetro c pode ser explicado pela redução da força de atração eletrostática entre as lamelas e as espécies interlamelares, já que Mg^{2+} possui uma menor densidade de carga que o Al^{3+} .²⁸

A morfologia e o tamanho de partícula dos cristais dos HDLs sintetizados foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imagem de MEV do composto EAF-HDL-30-12 sintetizado a 30 °C em pH = 12 pode ser vista na Figura 3. Nas micrografias das amostras, verifica-se uma morfologia homogênea, com cristalitos de tamanhos semelhantes, com hábito hexagonal, não muito bem desenvolvidos. Estes cristalitos estão aglomerados, mostrando nitidamente uma microporosidade. Na amostra EAF-HDL-30-12, além dos cristalitos de HDLs, observa-se a presença de romboédros

de calcita (Figura 3S, material suplementar). Os HDLs com cristalitos de maior tamanho foram aqueles preparados em condições de síntese onde os valores de pH foram mais elevados.

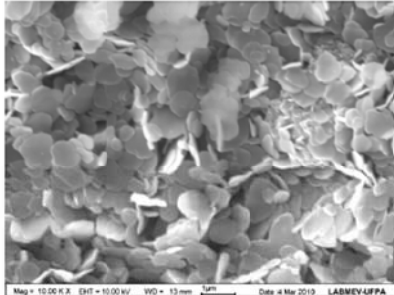


Figura 3. Imagem de MEV do composto EAF-HDL-30-12 sintetizado a 30 °C em pH 12

Os resultados da análise dos HDLs por espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostram bandas semelhantes àquelas observadas na hidrotalcita.²⁹ Na Figura 4 observa-se a sobreposição dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos HDLs do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, sintetizados a 45 °C em pH 9 (EAF-HDL-45-9) e 12 (EAF-HDL-45-12). Observa-se uma banda larga e intensa que absorve a 3477-3577 cm⁻¹, presente em todos os espectros, aqui atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H das moléculas de água extrínsecas (fisissorvidas na lamela), intrínsecas (interlamelares) e, também, dos grupos hidroxila das lamelas. A presença de um ombro próximo a 3000 cm⁻¹, comum nos espectros dos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃, é típico de ligações de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato. Há uma pequena banda comum aos espectros de HDLs do sistema Mg-Al-CO₃ EAF-HDL-30-9 e EAF-HDL-30-12 (1645 cm⁻¹) e do sistema Mg-Al-Cl-CO₃ EAF-HDL-45-9 (1633 cm⁻¹) e EAF-HDL-45-12 (1634 cm⁻¹), atribuída à deformação angular H-O-H das moléculas de água. Nos espectros vibracionais dos HDLs dos dois sistemas Mg-Al-CO₃ e Mg-Al-Cl-CO₃ foram observadas três bandas de absorções ativas: 1369-1455, 850-880 e 615-665 cm⁻¹, indicativas da presença do ânion carbonato em um ambiente simétrico, como no caso do CO₃²⁻ livre. Verifica-se em todos os espectros a existência de uma banda bastante intensa a 1369 cm⁻¹ (EAF-HDL-30-9) e 1455 cm⁻¹ (EAF-HDL-30-12), nos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃, e bem menos intensa a 1370 cm⁻¹ (EAF-HDL-45-9) e 1386 cm⁻¹ (EAF-HDL-45-12) nos HDLs do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, que está relacionada às vibrações de estiramento C-O dos grupos CO₃²⁻. Em torno de 1400 cm⁻¹, observa-se a presença de um ombro, principalmente nos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃ que, segundo Miyata,²² pode estar relacionado com o abaixamento da simetria do carbonato e à desordem no espaço interlamelar. Na região entre 850-880 cm⁻¹, observa-se um ombro em todos os espectros apresentados, com aparecimento de uma banda fina a 877 cm⁻¹ no espectro da amostra EAF-HDL-30-12. Em baixas frequências, a 615-665 cm⁻¹ aparece uma banda larga, encontrada em todos os espectros, que é típica da deformação metal-oxigênio (M-O) das lamelas do HDL, possivelmente do óxido de magnésio e alumínio.

De modo geral, os perfis dos espectros vibracionais dos HDLs dos sistemas Mg-Al-CO₃ e Mg-Al-Cl-CO₃ são semelhantes. A diferença entre os perfis está na região entre 1369 a 1455 cm⁻¹, onde a intensidade da banda correspondente às vibrações de estiramento C-O do grupo CO₃²⁻ é menor para os HDLs do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, sugerindo que os íons cloreto substituem parcialmente os carbonatos. Pela intensidade das bandas nesta região, pode-se dizer que o íon cloreto, além de estar presente no espaço interlamelar dos HDLs, sintetizados a 45 °C, está em maior quantidade nos HDLs preparados em altos

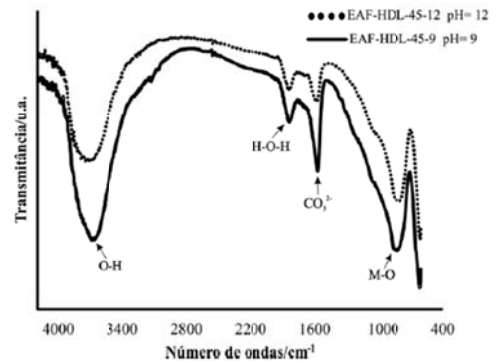


Figura 4. Sobreposição dos espectros vibracionais na região do IV dos HDLs do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, sintetizados a 45 °C em pH 9 (EAF-HDL-45-9) e pH 12 (EAF-HDL-45-12)

valores de pH, como verificado pela menor intensidade desta banda para a amostra EAF-HDL-45-12 (Figura 4).

CONCLUSÕES

As informações aqui apresentadas mostram que é possível preparar uma variedade de hidróxidos duplos lamelares, com estruturas semelhantes à da hidrotalcita, utilizando-se EAF como matéria-prima. HDLs com elevada pureza de fase e grau de ordenamento estrutural foram sintetizados por meio da coprecipitação a pH crescente.

Os HDLs formados pertencem aos sistemas Mg-Al-CO₃ e Mg-Al-Cl-CO₃. As análises por meio de DRX revelaram que os HDLs sintetizados a 30 °C em pH 9 e 12 são do sistema Mg-Al-CO₃. A calcita foi observada somente quando o pH de síntese foi 12, estando ausente em valores mais baixos. A quantidade necessária de carbonato, nas soluções de síntese, para formação dos HDLs foi capturada da atmosfera e/ou da água utilizada. Nos difratogramas das amostras sintetizadas a 45 °C, em pH 9 e 12, foram observados somente reflexos típicos de hidrotalcita e os HDLs são do sistema Mg-Al-Cl-CO₃. Os íons cloreto intercalados nos HDLs se originaram do HCl e MgCl₂·6H₂O, usados no preparo das soluções de síntese.

Os HDLs sintetizados nos dois sistemas, quando preparados em pH 12, apresentaram-se com maior grau de ordem estrutural e com maiores valores de *d* e dos parâmetros *a* e *c* da cela unitária.

A razão molar Mg/Al nos HDLs foi influenciada pelo pH e temperatura de síntese. Os HDLs preparados em valores de pH e temperatura mais elevados mostraram razão molar Mg/Al próxima dos valores da solução de síntese. Os outros cátions metálicos (Mn, Fe, Ti, Si), que ocorrem em menor percentagem, estão provavelmente inclusos na estrutura dos HDLs. De modo geral, a quantidade destes cátions foi maior nas amostras preparadas a 45 °C e em pH 9.

As análises de EIV confirmaram que em todos os espectros vibracionais há a presença de bandas características do ânion carbonato, com maior diferença na intensidade da banda na região entre 1369-1455 cm⁻¹. Nos espectros vibracionais dos HDLs do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, a intensidade da banda nessa região é bem menos intensa que aquela observada nos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃. Isso confirma a presença do íon cloreto substituindo parcialmente o carbonato no espaço interlamelar.

Os cristalitos de HDLs dos dois sistemas apresentam hábito hexagonal e formam aglomerados que desenvolvem uma microporosidade.

Deve-se ressaltar que, apesar de haver relatos de síntese de HDLs a partir de escórias, este é o primeiro relato de processo de síntese de HDLs à base de escória de alto forno, com estruturas semelhantes à da hidrotalcita.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S mostra a composição mineralógica da EAF; a Figura 2S apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas a 30 °C em pH 9 (EAF-HDL-30-9) e pH 12 (EAF-HDL-30-12). A Figura 3S apresenta uma micrografia destacando os romboedros de calcita da amostra EAF-HDL-30-12. Apresenta-se também a Tabela 1S, que mostra os dados de distância interplanar d_{hkl} dos HDLs sintetizados. Esse material está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado de M. M. Rebelo e à CAPES e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica pelo apoio financeiro e uso dos laboratórios de Análises Químicas, Difrração de raios X, Fluorescência de raios X, MEV e EIV. Os autores gostariam ainda de fazer um agradecimento especial ao Mc. N. Valente pelo apoio no laboratório de análises químicas do PPGG-UFPA.

REFERÊNCIAS

- Kawahara, Y.; Ohmichi, T.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5052.
- <http://www.acobrasil.org.br>, acessada em Dezembro 2011.
- Velten, R. Z.; Sant'Ana, A. P.; de Lima, D. C.; Silva, C. H. C.; de Carvalho, C. A. B.; Couto, L. G.; Machado, C. C.; *Revista Árvore* **2006**, *30*, 235.
- Batagin, A. F.; Esper, M. W.; *Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno*, ABCP: São Paulo, 1988.
- Cincotto, M. A.; Batagin, A. F.; Agopyan, V.; *Caracterização da escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado*, IPT, Boletim 65: São Paulo, 1992.
- Mendes, W.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
- Soares, A. K.; *Caracterização de escórias siderúrgicas com propriedades aglomerantes*, ABCP: São Paulo, 1982.
- Murphy, J. N.; Maadowcroft, T. R.; Barr, P. V.; *Can. Metall. Q.* **1997**, *36*, 315.
- Shi, C.; Qian, J.; *Resources, Conservation and Recycling* **2000**, *29*, 195.
- Allmann, R.; *Chimia* **1970**, *24*, 99.
- Taylor, H. F. W.; *Mineral. Mag.* **1973**, *39*, 377.
- Bish, D. L.; *Bulletin Mineralogie* **1980**, *103*, 170.
- Silva, D. de O.; Constantino, V. R. L.; Gordijo, C. R.; *Br PI 0700770-1 A*, **2008**.
- Manju, G. N.; Gigi, M. C.; Anirudhan, T. S.; *Indian J. Chem. Technol.* **1999**, *6*, 134.
- Cunha, V. R. R.; Ferreira, A. M. da C.; Constantino, V. R. L.; Tronto, J.; Valim, J. B.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 159.
- Wypych, F.; *Br PI 0702235-2 A2*, **2009**.
- Queiroz, R. M.; Pires, L. H. O.; Souza, R. C. P.; Zamian, J. R.; Souza, A. G.; Rocha Filho, G. N.; Costa, C. E. F.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 163.
- Silva, C. C. M.; Ribeiro, N. F. P.; Souza, M. M. V. M.; Aranda, D. A. G.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 205.
- Hayaji, S.; Norihiro, M.; Hideki, Y.; *Jp 2006-151744*, **2006**.
- Cavani, F.; Trifiró, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 177.
- Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
- Ross, G. J.; Kodama, H.; *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1036.
- Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 369.
- Allmann, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 972.
- El Malki, K.; Roy, A. de; Besse, J. P.; *Nanostructured Materials* **1993**, *2*, 167.
- Kurowski, P.; Sulowska, D.; Chmielarz, L.; Rafalska-Łasocha, A.; Dudek, B.; Dziembaj, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 11.
- Vaccari, A.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 53.
- Han, S.; Hou, W.; Zhang, C.; Sun, D.; Huang, X.; Wang, G.; *J. Chem. Soc. Trans. Faraday* **1998**, *94*, 915.
- Andrade, R. de S. dos S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1997.

4. CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Monaliza Maia Rebelo* e José Augusto Martins Corrêa

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 01, 66075-110 Belém – Pará, Brasil

Submetido para a Revista Química Nova

Abstract:

In the present study silica gel with similar properties as the commercial silica were obtained by acid digestion with hydrochloric acid of blast furnace slag. The EAF-Silica formed was characterized by different technics. It shows a high amorphicity, purity (99,7%) and specific surface area (282 m²/g). It has a high hydrophilic character (12,27%) and the constitution water is about 6,18%, confirmed by the respectively loss of masses during the thermogravimetric analyses. The EAF-silica particles have micrometric sizes (<1 µm) in form of aggregates and show unimodal granulometric distribution and D50 of 7,0 µm.

Keywords: blast furnace slag, silica gel, syntheses.

INTRODUÇÃO

A indústria do aço no Brasil é uma das mais competitivas do mundo, sendo responsável por aproximadamente 18% do saldo comercial total do País. No atual cenário de desenvolvimento mundial, é impossível imaginar o dia a dia das pessoas sem o uso do aço. Em casa, no trabalho, no lazer, nos hospitais, obras públicas, para onde quer que se olhe, há produtos confeccionados em aço ou a partir de máquinas de aço. A produção de aço é, sem dúvida, um forte indicador do desenvolvimento econômico, social e ambiental do Brasil.¹

A crescente produção do aço reflete em aumento de geração de resíduos e coprodutos, inevitáveis ao processo industrial. Segundo o Instituto Aço Brasil (IABR), em 2011 foram produzidos um total de 19,2 milhões de toneladas destes materiais. Na produção de aço, as escórias representam cerca de 60% dos coprodutos, com o restante sendo composto por finos e pós (14%), além de lamas, borras, refratários e outros, que juntos somam 26% do total. Só em 2011, foram geradas aproximadamente 11,5 milhões de toneladas de escórias. Sua principal destinação é a venda, com cerca de 80% delas comercializadas. Neste mesmo ano, a venda das escórias gerou uma receita líquida de R\$ 393,8 milhões às empresas associadas ao IABR, o que representa um crescimento de 49% dessa receita ao longo dos anos.²

A reciclagem das escórias pode ser feita de várias maneiras, como: utilizá-las como cimento, nivelamento de terrenos, base de estradas, concreto, argamassa, materiais agrônômicos e de pavimentação; o que, sem dúvida produz uma redução de custo.²⁻⁵ Rebelo *et al.*⁶ relataram, em 2012, o uso da escória de alto forno, para sintetizar hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita. A reciclagem é o melhor caminho a ser seguido, podendo ajudar a conservar os recursos naturais e minimizar a demanda por matérias primas convencionais e, ao mesmo tempo, contribuir para a preservação ambiental, permitindo a redução da quantidade de resíduos e coprodutos.

A geração de escórias tem aumentado muito nos últimos anos, de tal modo que, quantidades significativas delas, estão dispostas no meio ambiente e estocadas.² É necessário, portanto, descobrir novas aplicações para esse coproduto, indo além do seu uso já comprovado como matéria prima para novos materiais,^{6,7} visando um mercado promissor para ambos, além de poder garantir uma destinação final adequada para as escórias.

As escórias são fontes abundantes de silicatos e apresentam baixo custo. São consideradas como uma espécie de vidro de qualidade inferior a dos vidros comerciais. Elas possuem elevado conteúdo em sílica, cujo teor total varia conforme o tipo de escória. A escória proveniente de aciaria tem uma percentagem em massa, de SiO₂, que varia entre 8 e 22%, contra uma variação de 27 a 43%

para a escória de alto forno (EAF)^{6,8,9}. Em virtude da EAF conter quantidades mais expressivas de sílica em sua composição, ela será estudada neste trabalho.

A EAF se constitui, essencialmente, de silicatos e alumino silicatos de cálcio, formados durante o processo de produção do ferro gusa, por meio da redução do minério de ferro, em temperaturas próximas de 1.500 °C.¹⁰ O material fundido, quando sai do alto forno, pode ser resfriado ao ar ou na água. Quando resfriado ao ar, a EAF cristaliza, formando principalmente melilita, uma solução sólida entre ackermanita e gelenita. Quando é resfriado na água, a EAF se solidifica em uma forma vítrea e granular.^{11,12}

A EAF tem uma composição química não muito variada, que abrange uma região muito bem definida do diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, pois qualquer desvio dela traduz-se em demandas significativas de energia e em custos adicionais. Óxidos de Mg, Fe, Ti e Mn, também são encontrados em sua composição, cujas quantidades e concentrações são decorrentes da constituição química da matéria prima utilizada na fabricação do ferro gusa, além do tipo de refratário usado na parede do forno.^{9,11,13}

A EAF comporta-se de forma semelhante aos calcários, podendo ser utilizada como corretivo para a acidez do solo e ainda elevar as quantidades de Ca e Mg, justificando sua utilização como fertilizante.¹⁴⁻¹⁵ São também usadas como fonte de silício para as plantas.¹⁵⁻¹⁷ Pupatto *et al.*¹⁴ comprovaram que a EAF mostra efeitos positivos no aumento da produtividade de arroz, além de diminuir o consumo de inseticidas e fungicidas, pois, plantas bem nutridas com Si têm sua resistência à pragas e doenças aumentada.¹⁸

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre e é encontrado somente em formas combinadas, como sílica e minerais silicatados.^{19,20} Na natureza a sílica pode ser encontrada pura, hidratada ou na forma de minerais, com diferentes graus de hidratação, sendo representada por $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.²¹ Também pode ser amorfa ou cristalina, dependendo da organização de sua estrutura atômica. Naturalmente, a sílica ocorre principalmente na forma cristalina. As diferentes fases polimórficas podem ser formadas de acordo com as condições do meio e são dependentes da

temperatura, pressão e grau de hidratação. Quartzo, tridimita e cristobalita são exemplos da sílica cristalina, enquanto que a sílica gel é um exemplo da sua forma amorfa.^{19,20}

A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com grande estabilidade térmica, mecânica e química, de extensa área específica e alta porosidade, de fácil moagem e altamente reativa²⁰. Apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) isolados, vicinais, e geminais (HO-Si-OH) dispersos em sua superfície.^{19,22} A desigual distribuição de densidade eletrônica, nos grupos silanóis, faz com que os mesmos manifestem um comportamento de um ácido fraco de Bronsted, com $\text{p}K_a \sim 7$, responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica, sendo sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz.^{22,23}

A sílica gel pura,²⁴ dopada²⁵ ou funcionalizada²⁶ pode ser sintetizada por vários métodos, incluindo lixiviação química,²⁷ processamento sol-gel²⁸ e sinterização no estado sólido.²⁹ O método mais empregado é o processo sol-gel, que permite o controle do crescimento das partículas coloidais de sílica, garantido características desejáveis como o diâmetro das esferas²⁴ e a área específica.³⁰

Diversos tipos de sílica podem ser produzidos por variados métodos e, de acordo com a preparação, podem apresentar características distintas e ser utilizadas para diferentes finalidades. Dentre estes tipos, o AEROSIL[®] tem sido amplamente utilizado nas mais diversificadas áreas, aliado as suas propriedades físicas e químicas. O AEROSIL[®] é um dos produtos comerciais mais versáteis e usados em áreas de alta tecnologia, devido sua elevada pureza (>99% em massa de SiO_2), baseada na amostra calcinada; área específica entre $50\text{m}^2/\text{g}$ e $380\text{m}^2/\text{g}$ e de finíssima granulometria, cujo tamanho médio de partícula primária varia de 7 nm a 40 nm; além de seu caráter amorfo.

Desse modo, a sílica gel se sobressai como um sólido poroso dotado de propriedades químicas e físicas específicas, podendo ser usada como matéria prima para fabricação de zeólitas,³¹ MCM,³² cerâmicas,³³ refratários,³⁴ materiais de construção civil,³⁵ pozolânicos,³⁶ argamassa,³⁷ entre outros. Quando sua superfície é quimicamente modificada por um agente organofuncionalizante,^{19,38} a sílica pode ser usada como suporte para catalisadores,³⁹ fase estacionária em cromatografia líquida de alta

eficiência (CLAE),⁴⁰ em encapsulamento e liberação controlada de fármacos,⁴¹ em tecnologias fotodinâmicas nas terapias do câncer⁴² ou ainda como agente sequestrante para metais⁴³ e demais materiais.²⁰

Assim, devido à diversidade de aplicações que a sílica gel desempenha, o seu elevado teor na EAF e a ausência de relatos sobre obtenção de sílica proveniente deste coproduto, este trabalho tem como objetivo caracterizar a sílica advinda da digestão ácida da EAF. O elevado teor em sílica na EAF torna-a valorizada, porém este coproduto só terá alto valor econômico se os produtos feitos a partir dele apresentarem alta qualidade como elevada pureza química e área específica e tamanho de partícula reduzido.

PARTE EXPERIMENTAL

Fonte de sílica

Como fonte de sílica (SiO_2) utilizou-se a EAF fornecida de uma siderúrgica local, instalada na cidade de Marabá-PA. A escolha da EAF, classificada como ácida ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$), levou em consideração a sua abundância no meio ambiente e o elevado teor em SiO_2 (> 42 % massa) em sua composição química. A quantidade de SiO_2 fazia parte da estrutura cristalina da gehlenita e da pseudowollastonita, os dois minerais encontrados na EAF. Os percentuais mássicos dos demais elementos, na forma de óxidos, foram CaO : 41,42; Al_2O_3 : 13,32; MgO : 1,07 e Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 e SO_3 , com percentuais abaixo de 1%, cada.⁶

Obtenção da EAF-sílica

A EAF pulverizada em um moinho marca RETSCH, tipo RMO, com granulação entre 70-250 mesh, foi digerida em ácido clorídrico de pureza analítica (HCl). Em um cadinho de teflon foram misturados EAF com ácido clorídrico a quente. Em seguida, à mistura foi adicionada água deionizada e, o precipitado resultante foi filtrado a vácuo e lavado várias vezes com água deionizada, até neutralização. Posteriormente, o material obtido foi seco em temperatura ambiente e, então, codificado

como EAF-sílica. A parte solúvel deste processo de digestão ácida da EAF, foi usada na síntese de hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita.⁶

Perda ao fogo da EAF-sílica

A EAF-sílica obtida foi dividida em duas partes. A primeira parte do material foi submetida a um aquecimento em estufa a 110 °C por 1 h para eliminação da água fisissorvida. Na outra parte do material não foi feito este pré-aquecimento. Em seguida, ambas as partes foram levadas, separadamente, a mufla em temperaturas entre 900 e 1.000 °C por 1 h para determinação da água de constituição. A parte da EAF-sílica que foi submetida, somente ao aquecimento em mufla foi codificada como EAF-sílica-M, enquanto aquela parte pré-aquecida em estufa foi codificada de EAF-sílica-EM.

Caracterização dos materiais

A EAF-sílica foi caracterizada por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X pelo método do pó (XRPD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG), medida de área específica pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) e distribuição de tamanho de partículas, método do laser (DTP). As amostras EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M foram caracterizadas somente por XRPD e DTP. As análises foram realizadas nos laboratórios do Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA (FRX, XRPD, MEV e DTP) e do Programa de Pós Graduação em Química da UFPA (DTA, TG e B.E.T).

Fluorescência de raios X (FRX)

A análise química da EAF-sílica foi realizada em um espectrômetro seqüencial Axios-Minerals, tubo de raios X cerâmico e anodo de Rh de 2,4 kW, da PANalytical. As concentrações dos elementos foram determinadas por meio do programa IQ+ Semiquant. A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da

PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%. A perda ao fogo foi calculada por diferença de massas após calcinação da amostra a 1.000 °C.

Difração de raios X, método do pó (XRPD)

O equipamento utilizado na técnica XRPD foi um difratômetro PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3.040/60), com goniômetro PW 3.050/60 (θ/θ), tubos de raios X cerâmico e anodos de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, medindo-se a intensidade em função do ângulo de varredura 2θ , variando-se de 5 a 75°, voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA, tamanho do passo: 0,02° em 2θ e 20 s o tempo/passo; fendas divergente de 1/8° (para EAF-sílica) e automática (para EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M) e anti-espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm. Os difratogramas foram interpretados digitalmente por comparação com o branco de padrões ICCD.

Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

O equipamento utilizado foi um analisador de partículas por difração a laser Analysette 22 MicroTec Plus, com amplitude de leitura de 0,08 μm a 2.000 μm . As amostras foram preparadas em forma de suspensão, usando pirofosfato de sódio para auxiliar a dispersão do pó e, posteriormente, submetidas à agitação, com auxílio de ultrassom para a dispersão das partículas. Em seguida, alíquotas da suspensão, do pó a ser medido, foram adicionadas a cuba e sua homogeneização foi feita por um agitador mecânico do próprio equipamento. O comportamento da variação de distribuição granulométrica das amostras analisadas foi comparado pelo parâmetro D_{50} , equivalente ao diâmetro teórico acima do qual há 50% de volume acumulado passante e 50% de volume acumulado retido da amostra considerada. Os valores D_{50} foram fornecidos pelo software do próprio Analysette e identificados nos laudos por $D(v, 0,5)$, podendo ser conferidos na curva de distribuição granulométrica de cada amostra.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO-1430, com condições de análises para imagens de elétrons secundários de: corrente do feixe de elétrons 90 μ A, voltagem de aceleração constante 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm. As amostras foram dispostas sobre fita adesiva dupla face, aderida ao suporte metálico do MEV e recobertas com um filme de platina.

Área específica pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)

As medidas de área específica da EAF-sílica foi realizada através de um analisador Quantachrome modelo NOVA 1.200, onde foi realizada a adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para cada superfície pelo método BET. Antes da adsorção de N₂, as amostras foram submetidas a aquecimento por 2 horas a 200° C.

Análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG)

A decomposição térmica e a estabilidade térmica da EAF-sílica foram avaliadas por análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) realizadas em um instrumento Shimadzu, modelo DTG-60H, sob um fluxo de nitrogênio em um intervalo de temperatura de 25 a 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química da EAF-sílica

Na Tabela 1 está apresentada a comparação entre a composição química da EAF-sílica e do AEROSIL[®] 380. A composição foi expressa em óxidos, segundo valores percentuais em massa. Analisando os dados contidos na tabela, nota-se que a EAF-sílica tem um elevado teor em SiO₂, com valor superior a 93%, seguido por CaO, Al₂O₃, K₂O, P₂O₅ e SO₃, que juntos representam apenas 0,24% do total da sua composição.

Tabela 1

O conteúdo de 42,39 % em SiO₂ na EAF,⁶ em estudo, já é considerado elevado, porém com a digestão da EAF em HCl, foi possível obter sílica altamente pura. O procedimento de lavagem da EAF-sílica mostrou ser eficiente, restando apenas 0,09 % de HCl residual na amostra.

Na prática, o procedimento de digestão ácida da EAF, quando comparados com os processos de produção de sílicas comerciais, é bastante simples e muito satisfatório na obtenção de sílica pura, com ausência de subprodutos. As sílicas, por exemplo, do tipo AEROSIL[®], são produzidas por um processo contínuo de hidrólise de clorosilanos (SiCl₄), em altas temperaturas. O AEROSIL[®] é um tipo de sílica pirogênica, considerada uma das mais puras disponíveis no mercado. O processo de obtenção da sílica pirolizada envolve muitas etapas. Dentre as quais, há formação de ácido clorídrico gasoso, como subproduto. Este processo é bastante complexo quando comparado ao realizado por este nosso trabalho.

Ainda referente à Tabela 1, observa-se um elevado teor de perda ao fogo 6,18 %, em massa, que pode ser um fator atenuante da quantidade da sílica obtida, pois está diretamente relacionado ao teor de água de constituição da EAF-sílica, já que não foram detectados teores significativos de carbono na amostra. Este valor de água de constituição da EAF-sílica encontra-se bem acima dos valores encontrados nas sílicas AEROSIL[®].

A pureza da EAF-sílica é compatível àquelas encontradas nas sílicas comerciais. Considerando a amostra calcinada (base livre de umidade), a EAF-sílica apresenta um conteúdo mássico de SiO₂ igual a 99,7 %, muito semelhante àquele encontrado no AEROSIL[®] 380 (99,8 %). Os demais elementos, encontrados na EAF-sílica, mostram concentrações relativamente baixas.

Composição mineralógica da EAF-sílica

Uma característica bastante importante relacionada à reatividade das sílicas, diz respeito a sua amorficidade. No difratograma de raios X da EAF-sílica observa-se que a curva, com suave inclinação

e sem presença de picos, evidencia a ausência de cristais, ou seja, a EAF-sílica apresenta-se amorfa (Figura 1). O acentuado *background* para todas as posições entre $15 < 2\theta < 32^\circ$ é típico de sílica amorfa, em que o dióxido de silício é predominante, estando os demais óxidos presentes, provavelmente, sob a forma de solução sólida.³⁵

Figura 1

As amostras de EAF-sílica calcinadas a 1.000 °C, também foram caracterizadas por difração de raios X (Figura 2). Observou-se através dos difratogramas, que a amostra EAF-sílica-M, não submetida ao aquecimento prévio, se manteve amorfa. Porém, na amostra EAF-sílica-EM, observa-se a presença de um pequeno pico em $26,7^\circ 2\theta$, relacionado a reflexão (011), associado a estrutura hexagonal do β -quartzo (ficha PDF: 01-085-0795). O aparecimento deste pico pode estar associado ao aquecimento da amostra a 110 °C, por 1 h, pois, este tipo de tratamento térmico permite a saída e evaporação dos voláteis, proporcionando a estruturação da rede vítrea devido à presença de óxidos formadores de rede, neste caso o SiO_2 .⁴⁴

Figura 2

Existem estudos em que a forma β -quartzo aceita combinações de íons menores tais como Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , formando, portanto, variadas composições. Adições de certos tipos de óxidos, como por exemplo, o de Ca, Mg e Al, estabilizam a fase formada, evitando assim transformações de fase durante o aquecimento e o resfriamento.^{44,45}

A ausência de fases mais estáveis a altas temperaturas, quando a EAF-sílica foi aquecida até 1.000 °C, pode estar associada à presença de pequenas quantidades de impurezas (< 0,25 % massa). Portanto, se faz necessário um aquecimento na EAF-sílica acima de 1.000 °C para obtenção de fases mais estáveis como cristobalita e tridimita. Eitel⁴⁶ verificou que a formação de cristobalita a partir de

uma sílica amorfa sempre apresenta uma transformação de fase consideravelmente mais lenta que aquela obtida por meio da inversão do quartzo.

Os resultados obtidos de XRPD das amostras analisadas estão de acordo com aqueles apresentados por Eitel,⁴⁶ e Wahl *et al.*⁴⁷ Esses autores avaliaram, por XRPD, as transformações de fases em sílicas contendo impurezas e, observaram que o α -quartzo é a forma mais estável de SiO₂ na temperatura ambiente e que à 573 °C transforma-se em β -quartzo. Verificaram, também, que a presença de fases como β -cristobalita ou β -tridimita, somente foi possível, quando o aquecimento foi acima de 1.000 °C. Acima de 1.470 °C observaram a reversibilidade β -cristobalita \leftrightarrow β -tridimita e que acima de 1.710 °C tem-se β -tridimita \leftrightarrow sílica *glass*.

Hummel,⁴⁸ também estudou as transformações de fases de sílica e observou que, além da presença de pequenas quantidades de impurezas, estas transformações eram tanto influenciadas pela taxa de aquecimento e resfriamento, quanto pelos efeitos de tamanho de partícula e condições de superfície.

Distribuição de tamanho de partículas da EAF-sílica antes e após calcinação

A Figura 3 mostra as curvas de distribuição granulométrica da (a) EAF-sílica e (b) EAF-sílica-EM. Nas curvas, a porcentagem em volume é expressa para distribuição cumulativa: Q3(X) e diferencial: dQ3(X), assumindo que as partículas são esféricas. Observa-se que as curvas têm comportamento gaussiano e distribuição unimodal, com tamanho de partículas correspondente ao diâmetro teórico D₅₀ de 7,0 μ m e 10,2 μ m, atribuídos a EAF-sílica e EAF-sílica-EM, respectivamente. Estes dados encontram-se na Tabela 2, juntamente com os diâmetros D₁₀ e D₉₀ e seus diâmetros médios.

Figura 3

Tabela 2

Observa-se ainda, na Figura 3, que as amostras apresentam-se homogêneas, com diâmetros de partículas variando dentro de uma faixa bastante estreita. Para a EAF-sílica, o diâmetro de partículas varia de 0,7 a 30 μm , enquanto que o diâmetro da EAF-sílica-EM varia de 0,7 μm a 66 μm . Analisando estes dados, sugere-se que a amostra EAF-sílica, sem tratamento térmico, apresenta-se mais homogênea, com seu diâmetro de partículas variando em uma faixa ainda mais estreita.

Os dados contidos na Tabela 2 mostram que a EAF-sílica-EM apresenta sempre os maiores diâmetros de partículas (D_{10} : 3,6, D_{50} : 10,2 e D_{90} : 23,8 μm) contra (D_{10} : 2,9, D_{50} : 7,0 e D_{90} : 14,0 μm) da EAF-sílica. Estes resultados sugerem que a amostra quando submetida à calcinação, tem seus diâmetros de partículas aumentados.

A EAF-sílica em água não é totalmente dispersa. O uso de pirofosfato de sódio e ultra-som promoveu acentuada redução no diâmetro das partículas ($D_{50} \sim 7$ a 10 μm). Contudo, a desaglomeração das partículas não foi completa, prevalecendo aglomerados com diâmetros médios muito maiores que o diâmetro médio de partículas primárias de sílica AEROSIL[®] (7 nm a 40 nm). O diâmetro médio em volume do AEROSIL[®] 200 é D_{50} : 22 μm .⁴⁹

Aspectos morfológicos da EAF-sílica

Nas micrografias de MEV obtidas por emissão de elétrons secundários, com aumento de 5.000x, observamos que as partículas de EAF-sílica, extremamente finas, não estão isoladas, mas combinadas para formar uma vasta quantidade de agregados nanométricos (< 1 μm), visualizados na Figura 4 (a). Na Figura 4 (b), com aumento de apenas 88x, nota-se que esses agregados formam aglomerados de tamanhos variados, tanto menores como maiores que 100 μm . Essa avaliação reforça que é necessário um equipamento com resolução ainda mais alta para conseguir visualizar o tamanho de partícula primária da EAF-sílica.

Figura 4 (a) e (b)

Nas Figuras 1S e 2S (material suplementar), é possível visualizar que a EAF-sílica apresenta-se tanto na forma não densificada, com grânulos de 10 a 20 μm , quanto densificada, apresentando grânulos $> 100 \mu\text{m}$. A sílica não densificada é responsável pela sua maior atividade pozolânica, enquanto a forma densificada, é benéfica quanto ao manuseio, transporte e armazenamento do material.⁵⁰

(Figura 1S, material suplementar)

(Figura 2S, material suplementar)

A forma como estes aglomerados estão arranjos permite visualizar (Figura 3S (a), (b), (c) e (d), material suplementar), a EAF-sílica como um material altamente poroso, correspondente à sílica com considerável área específica, equivalentes às das sílicas AEROSIL[®].

(Figura 3S (a), (b), (c) e (d), material suplementar)

Área específica

A área específica (BET) da EAF-sílica foi de 282 m^2/g , compatível com aquelas encontradas nas sílicas comerciais. Dentre os diversos tipos de AEROSIL[®], cujas áreas específicas (BET) variam de 50 m^2/g a 380 m^2/g , o AEROSIL[®] 200 tem 200 m^2/g e é conhecido como um dos melhores produtos.

A EAF-sílica, com maior área específica que o AEROSIL[®] 200, pode ser utilizada para as mesmas finalidades, que este produto já comercializado. Em virtude da sua alta área específica, a EAF-sílica pode adsorver substâncias voláteis do ambiente. Além disso, a superfície da EAF-sílica pode ser modificada, por vários grupos ligados quimicamente, deixando-a com características hidrofílicas ou hidrofóbicas, aliadas as mais diversas aplicações.

Termogravimetria da EAF-sílica

A termod decomposição da EAF-sílica está mostrada na Figura 5. A curva termogravimétrica (TG) da amostra apresenta três etapas de perda de massa. A perda de massa total foi 18,93%.

Figura 5

A maior taxa de perda de massa 12,27 %, evidenciada na curva TG ocorre no intervalo de temperatura entre 28 e 220 °C, coincidindo com a temperatura do único pico endotérmico da curva de análise térmica diferencial (DTA), com valor máximo na temperatura próxima de 62 °C. A esta primeira etapa de perda de massa foi atribuída à saída da água fisissorvida na superfície da EAF-sílica. Na segunda etapa, observa-se entre 220 e 600 °C, que o material apresenta uma perda de massa de 3,97 %, devido à desidroxilação reversível dos grupos silanóis. Na terceira etapa, que ocorre entre 600 a 1000 °C, há uma perda de massa de 2,66%, relacionada à desidroxilação total e irreversível na superfície do óxido.

Na curva TG, a perda de massa 6,63%, no intervalo de temperatura de 220 até 1.000 °C é bastante semelhante com o resultado do experimento de perda ao fogo (6,18 %). Com estes dados, sugere-se que devido a EAF-sílica ser bastante pura, com alto teor em SiO₂, tenha elevada quantidade de água de constituição. Segundo Touati *et al.*⁵¹ as amostras de sílica amorfa com maior proporção em Si têm mais água ocluída, devido a condensação das ligações –Si-OH----HO-Si-OH.

No termograma apresentado não foi observado à presença de nenhum pico exotérmico, característico de formação de fase cristalina, como o quartzo, observado no difratograma da amostra EAF-sílica-EM. Este fato pode estar relacionado à atmosfera de N₂, a qual a amostra foi submetida para realização desta análise térmica.

A desidroxilação da superfície da EAF-sílica é parecida àquela observada por Iler.¹⁹ Em seus experimentos, ele observou que a desidroxilação da superfície da sílica acontecia em mais de uma etapa. Aquecendo-a na faixa de temperatura entre 100 e 150 °C, removia-se basicamente a água

fisissorvida e acima desta temperatura, iniciava-se a condensação dos grupos silanóis, produzindo água. Devido à capacidade de fisissorver consideráveis quantidades de água (12,27 %), a EAF-sílica mostrase como um material bastante promissor para ser usado como agente desumidificante, além de seu uso em áreas de alta tecnologia, aliada às suas propriedades.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste trabalho, ficou constatado, pela primeira vez, que é possível obter sílica gel por meio da digestão ácida da escória de alto forno. Este nosso processo, quando comparado com aqueles utilizados no preparo das sílicas comerciais, é bem mais simples, econômico e não envolve formação de subprodutos. A EAF-sílica obtida apresenta propriedades semelhantes às encontradas nas sílicas comerciais.

A EAF-sílica é altamente pura. Possui grande quantidade de água de constituição 6,18 %, em massa, e elevado conteúdo em sílica, maior que 93 %, em massa, com apenas 0,24 % de óxidos de Ca, Al, K, P e S.

A afinidade da EAF-sílica por água pôde ser confirmada pela análise termogravimétrica. A quantidade de água fisissorvida pela EAF-sílica, demonstrada pela perda de massa 12,27 % é considerada elevada, o que sugere seu alto caráter hidrofílico.

As amostras de EAF-sílica, antes e após calcinação, com exceção da amostra pré aquecida a 110 °C, mostraram-se amorfas. A EAF-sílica-EM, pré aquecida, além de seu caráter predominantemente amorfo, apresentou pequeno pico de quartzo.

A EAF-sílica apresenta-se tanto na forma densificada como não densificada, com aglomerados de tamanhos variados, constituídos por partículas extremamente finas. Estes aglomerados se arranjam de forma que a EAF-sílica seja vista como um material altamente poroso e com elevada área específica 282 m²/g.

As partículas de EAF-sílica têm distribuição granulométrica unimodal e são bem homogêneas. O diâmetro médio das suas partículas é aumentado quando a EAF-sílica é calcinada. O valor de D_{50} 7,0 μm passa a ser 10,2.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As micrografias de MEV das amostras de EAF-sílica, com diferentes magnitudes, estão representadas nas Figuras 1S, 2S, 3S (a), (b), (c) e (d). Notar em 1S e 2S, os variados tamanhos dos aglomerados (grânulos de 10 a 20 μm , EAF-sílica não densificada e grânulos > 100 μm , EAF-sílica densificada). Na Figura 3S (a), (b), (c) e (d), visualizar a elevada porosidade da EAF-sílica, mostrada pelo arranjo dos aglomerados. Estas figuras estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela minha bolsa de doutorado, ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA pelo uso dos laboratórios de Análises Químicas, XRPD, FRX, MEV, DTP e ao Programa de Pós Graduação em Química da UFPA pelo uso dos laboratórios de DTA, TG e B.E.T. Os autores agradecem, em especial, ao químico Natalino Valente pelo apoio no laboratório de análises químicas do PPGG-UFPA.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/instituto/marca.asp>, acessada em outubro 2012.
2. http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/relatorio_sustentabilidade_2012.pdf, acessada em outubro 2012.
3. Silva, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2006.

4. Liduário, A. S.; Farias, L. dos A.; Albuquerque, A. C.; Andrade, M. A. S.; *Tecnologia em Metalurgia e Materiais* **2005**, *2*, 35.
5. Silva, R. G. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2010.
6. Rebelo, M. M.; Cunha, M. V. P. O.; Corrêa, J. A. M.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 883.
7. Kuwahara, Y.; Ohmichi, T.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5052.
8. Polisseni, E. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.
9. Mendes, W.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
10. <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--introducao.asp>, acessada em outubro 2012.
11. Batagin, A. F.; Esper, M. W.; *Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno*, ABCP: São Paulo, 1988.
12. Soares, A. K.; *Caracterização de escórias siderúrgicas com propriedades aglomerantes*, ABCP: São Paulo, 1982.
13. Prado, R. de M.; Fernandes, F. M.; Natale, W.; *Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil: estudo na cultura da cana-de-açúcar*, Jaboticabal: Funep, 2001.
14. Pupatto, J. G. C.; Büll, L.T.; Crusciol, C. A. C.; Mauad, M.; Silva, R. H.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2003**, *38*, 1323.
15. Pupatto, J. G. C.; Büll, L.T.; Crusciol, C. A. C.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2004**, *39*, 1213.
16. Anderson, D. L.; Jones, D. B.; Snyder, G. H.; *Agronomy Journal* **1987**, *79*, 531.
17. Winslon, M. D.; *Crop Science* **1992**, *32*, 1208.
18. Korndörfer, G. H.; Datnoff, L. E. *Adubação com silício: uma alternativa no controle de doenças da cana-de-açúcar e do arroz*, Informações Agronômicas, Piracicaba, 1995.
19. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
20. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of The Elements, 2nd ed.*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.

21. Degens, E. D.; in *Topics in Current Chemistry*, Inorganic Biochemistry, Springer-Verlag, New York, 1976.
22. Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
23. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3823.
24. Izutsu, H.; Mizukami, F.; Nair, P. K.; Kiyozumi, Y.; Maeda, K.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 767.
25. Dutoit, D. C. M.; Schneider, M.; Fabrizioli, P.; Baiker, A.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 271.
26. Cestari, A. R.; Airoidi, C.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2681.
27. Yalçın, N.; Sevinç, V.; *Ceram. Int.* **2001**, *27*, 219.
28. Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
29. Yong-Taeg, O.; Fujino, S.; Morinaga, K.; *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2002**, *3*, 297.
30. Zehl, G.; Bischoff, S.; Mizukami, F.; Isutzu, H.; Bartoszek, M.; Jancke, H.; Lucke, B.; Maeda, K.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1893.
31. Caovilla, A.; Rigo, R. T.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1818.
32. Rivera-Muñoz, E.; Lardizabal, D.; Alonso, G.; Aguilar, A.; Siadati, M. H.; Chianelli, R. R.; *Catalysis Letters* **2003**, *85*, 147.
33. Flavia do Valle Brito, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
34. Della, V. P.; Kühn, I.; Hotza, D.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 778.
35. Carmo, J. B. M.; Portella, K. F.; *Cerâmica* **2008**, *54*, 309.
36. Cordeiro, G. C.; Filho, R. D. T.; Fairbairn, E. de M. R.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 82.
37. Bezerra, I. M. T.; Souza, J.; Carvalho, J. B. Q.; Neves, G. A.; *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2011**, *15*, 639.
38. Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 246
39. Lim, M. H.; Blanford, C. F.; Stein, A.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 467.
40. Silva, C. R.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, C. H.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 270.

41. Zhou, J.; Wu, W.; Caruntu, D.; Yu, M. H.; Martin, A.; Chen, J. F.; O'Connor, C. J.; Zhou, W. L.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17473.
42. Ohulchanskyy, T. Y.; Roy, i.; goswami, L. N.; Chen, Y.; Bergey, E. J.; pandey, R. K., Oseroff, A. R.; Prasad, P. N.; *Nano Letters* **2007**, *7*, 2835.
43. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
44. Doremus, R. H.; *Glass Science, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Nova York, 1994.
45. Navarro, J. M. F.; *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madri, 1991.
46. Eitel, W.; *The Physical Chemistry of the Silicates*, University of Chicago Press, Chicago, 1954.
47. Wahl, F. M.; Grim, R.E.; Graf, R. B.; *The American Mineralogist* **1961**, *46*, 196.
48. Hummel, F. A., *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems*, Marcel Dekker, INC., 1984.
49. Gislane Scholze Domingues e Sílvia Stanisçuaski Guterres; Ruy Carlos Ruver Beck; Adriana Raffin Pohlmann; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1966.
50. Rojas, M. I. S.; Rivera, J.; Frias, M.; *Cement Concrete Res.* **1999**, *29*, 945.
51. Touati, F., Sediri, F., Gharbi, N., *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *101*,352.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Difratoograma da amostra EAF-sílica, sem tratamento. Notar o padrão típico de material com elevada amorficidade.
- Figura 2. Sobreposição dos difratogramas de raios X da EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M, após calcinação a 1.000 °C.
- Figura 3. Distribuição granulométrica do tamanho das partículas da (a) EAF-sílica e (b) EAF-sílica-EM, obtida por difratometria a laser.
- Figura 4. Micrografias de MEV de amostras de EAF-sílica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 5.000× e (b) 88x.
- Figura 5. Curva das análises térmica diferencial e termogravimétrica da EAF-sílica, sem tratamento.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre a composição química da EAF-sílica e do AEROSIL[®] 380.

Tabela 2. Valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} para as amostras EAF-sílica e EAF-sílica-EM e seus diâmetros médios.

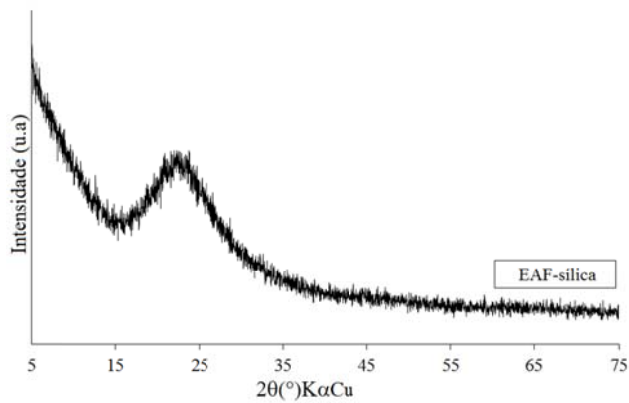


Figura 1. Difratograma da amostra EAF-sílica, sem tratamento. Notar o padrão típico de material com elevada amorficidade.

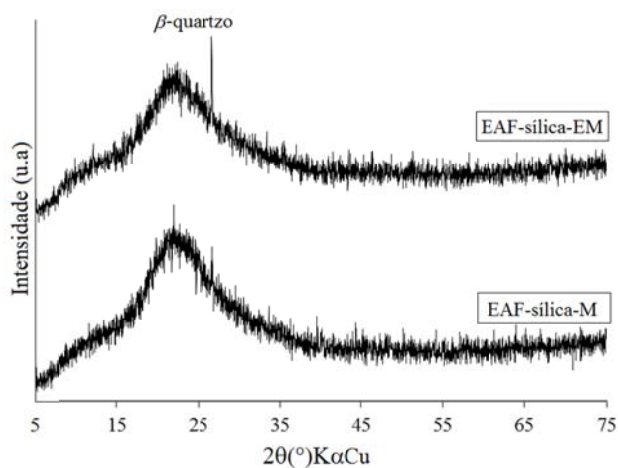
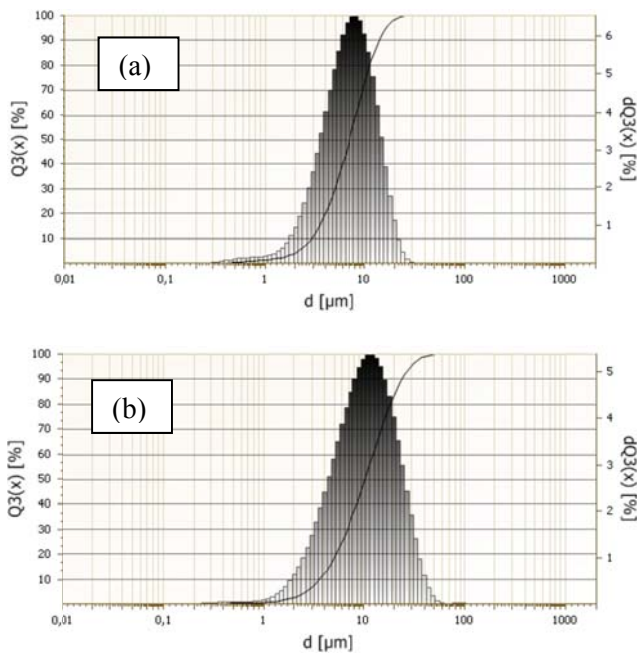


Figura 2. Sobreposição dos difratogramas de raios X da EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M, após calcinação a 1.000 °C.



Legenda - $Q3(X)$: Distribuição cumulativa e $dQ3(X)$: Distribuição de frequência.

Figura 3. Distribuição granulométrica do tamanho das partículas da (a) EAF-sílica e (b) EAF-sílica-EM, obtida por difratometria a laser.

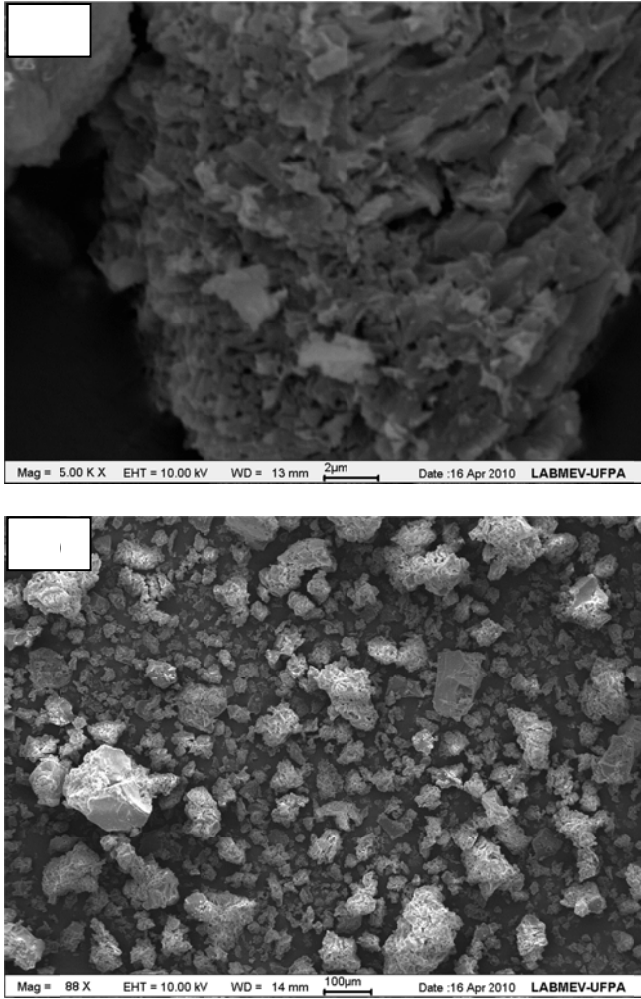


Figura 4. Micrografias de MEV de amostras de EAF-silica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 5.000× e (b) 88x.

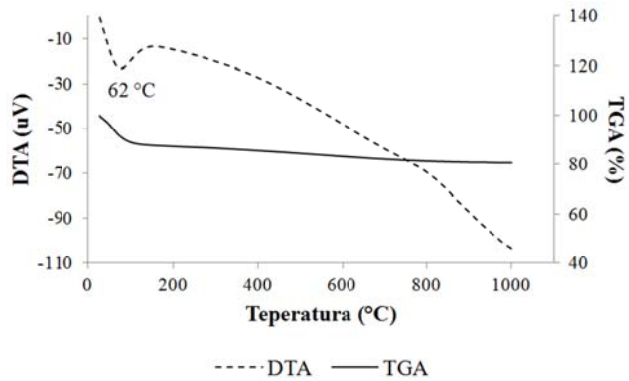


Figura 5. Curva das análises térmica diferencial e termogravimétrica da EAF-sílica, sem tratamento.

Tabela 1. Comparação entre a composição química da EAF-sílica e do AEROSIL[®] 380.

Constituintes	EAF-sílica %-massa	EAF-sílica (calc.) %-massa	AEROSIL [®] 380 (calc.) %-massa
SiO ₂	93,49	99,65	99,8
CaO	0,10	0,11	<i>n.d.</i>
Al ₂ O ₃	0,06	0,06	0,05
K ₂ O	0,05	0,05	<i>n.d.</i>
P ₂ O ₅	0,01	0,01	<i>n.d.</i>
SO ₃	0,02	0,02	<i>n.d.</i>
HCl	0,09	0,10	0,03
Fe ₂ O ₃	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,003
TiO ₂	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,03
PF*	6,18	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Total	100	100	99,91

Legenda – PF: Perda ao fogo; *n.d.*: não detectado; calc.: amostra calcinada, em base livre de umidade.

Tabela 2. Valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} para as amostras EAF-sílica e EAF-sílica-EM e seus diâmetros médios.

Diâmetro teórico (μm)	EAF-sílica	EAF-sílica-EM
D_{10}	2,9	3,6
D_{50}	7,0	10,2
D_{90}	14,0	23,8
DM	8,0	12,5

Legenda - DM: Diâmetro médio.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura 1S. Micrografia de MEV EAF-sílica, na forma não densificada. Notar aglomerados com tamanhos entre 10 e 20 μm .

Figura2S. Micrografia de MEV EAF-sílica, na forma densificada. Notar aglomerados com tamanhos maior que 100 μm .

Figura 3S. Micrografias de MEV de EAF-sílica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 1.000 \times , (b) 1.640 \times , (c) 2.210 \times e (d) 2.230 \times .

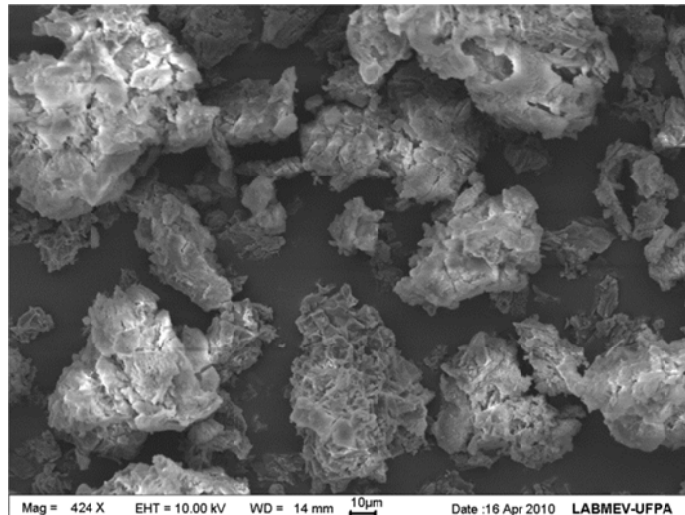


Figura 1S. Micrografia de MEV EAF-sílica, na forma não densificada. Notar aglomerados com tamanhos entre 10 e 20 μm .

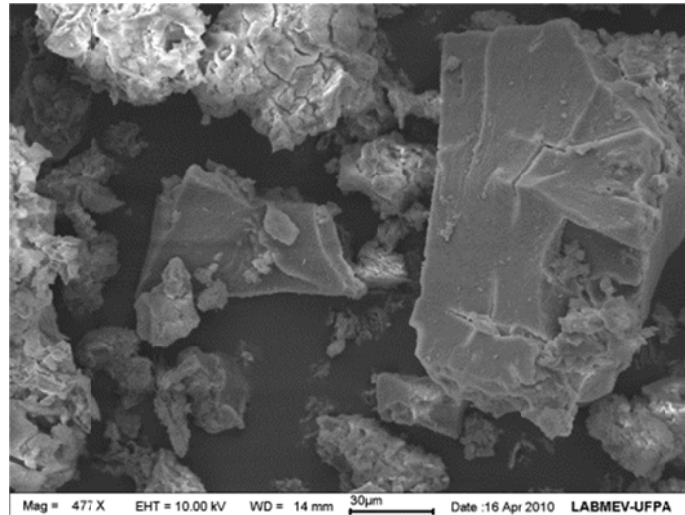


Figura 2S. Micrografia de MEV EAF-sílica, na forma densificada. Notar aglomerados com tamanhos maior que 100 μm .

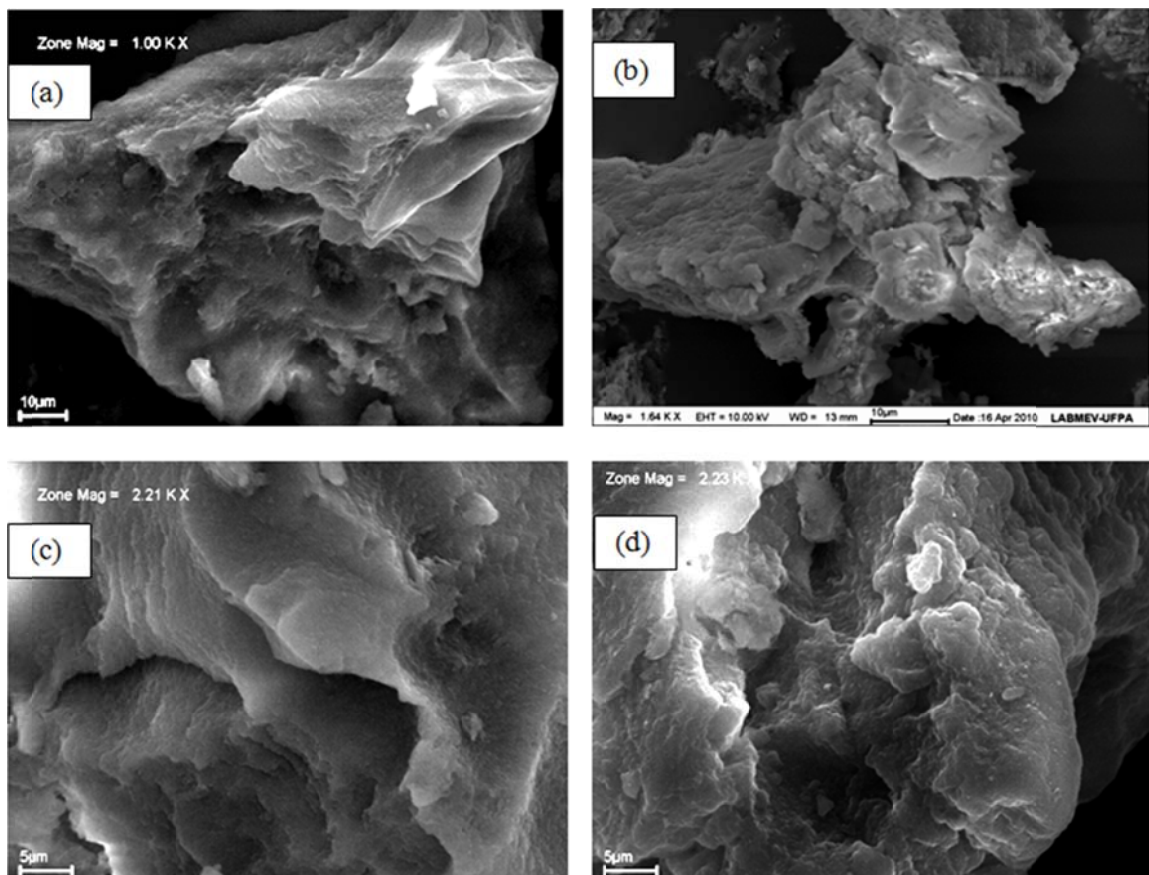


Figura 3S. Micrografias de MEV de EAF-sílica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 1.000 \times , (b) 1.640 \times , (c) 2.210 \times e (d) 2.230 \times .

5. APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COMO CATALISADOR NA CONVERSÃO ENTRE OS TERPENOS DE *CONOBEA SCOPARIOIDES* DA REGIÃO AMAZÔNICA

Monaliza Maia Rebelo^{1*}, José Augusto Martins Corrêa¹, Eloísa Helena Aguiar Andrade² e José Guilherme Soares Maia²

¹Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 01, 66075-110 Belém – Pará, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 01, 66075-900 Belém – Pará, Brasil

Submetido para a revista química nova

Abstract:

The hydrotalcite EAF-HDL-4 synthesized from blast furnace slag belongs to the system Mg-Al-Cl-CO₃, has a molar ratio of Mg/Al 3,2 and shows a typical morphology of a porous material. The EAF-HDL-4 was evaluated as catalyst and showed a strong influence on the conversion between α -phellandrene, ρ -cymene, thymol methyl ether and thymol, the main terpenes from essential oil of *C. scoparioides*. The increase in the concentration of thymol in the samples analyzed after contact with the EAF-HDL-4 was significant, ranging between 2.69% and 86.75% compared to the respective control samples. This increase was due to a reduction in the percentage of α -phellandrene, ρ -cymene and thymol methyl ether, which probably were converted in thymol.

Keywords: blast furnace slag, hydrotalcite, *Conobea scoparioides*, essential oil.

INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são argilas aniônicas de origem natural ou sintética. Os de origem natural são de ocorrência rara e o mais conhecido deles é a hidrotalcita, um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). São materiais bastante promissores para a catálise heterogênea e são usados com eficiência em diversas reações como desidrogenação, desidratação, condensação aldólica, polimerização, isomerização, hidrogenação, transesterificação, além de outras.¹⁻⁴

As hidrotalcitas apresentam vantagens quando comparados com os catalisadores convencionais. São bem manipuladas durante o processo reacional e são de fácil separação e grande reutilização, o que contribui para um desenvolvimento sustentável.

Devido a sua vasta aplicabilidade, capacidade de troca aniônica, facilidade de acomodação de vários cátions na lamela e elevada basicidade,⁵⁻⁷ as hidrotalcitas são muito estudadas atualmente.^{8,9} Alguns dos pioneiros a estudarem a basicidade destes materiais foram Nakatsuka *et al.*,¹⁰ Reichle¹¹ e Laylock *et al.*¹² que a usaram como catalisadores nas reações de polimerização e condensação aldólica. As hidrotalcitas são facilmente sintetizadas por rotas simples, à um custo relativamente baixo, podendo ser obtidas com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem estrutural, com as mais variadas propriedades, ajustadas de acordo com as variáveis de síntese.⁹

Embora sejam relatadas várias formas de uso das hidrotalcitas na catálise, os estudos se concentram nos seus óxidos mixtos. As hidrotalcitas sintetizadas sem tratamento prévio, são pouco exploradas. Surge assim, o interesse de avaliá-las desta forma como materiais catalíticos nas reações entre os terpenos de óleos essenciais de plantas aromáticas da região amazônica.

Kaneda *et al.*^{13,14} foram os primeiros a pesquisar as hidrotalcitas, sem tratamento, como catalisadores para oxidação Bayer-Villiger de cetonas usando hidrotalcitas dos sistemas MgAl, MgCuAl e MgFeAl. Em 2002, Kishore e Kannan¹⁵ relataram pela primeira vez o uso de hidrotalcitas na transformação dos terpenos eugenol e safrol em isoeugenol e isosafrol, respectivamente. Entre os

catalisadores selecionados, a hidrotalcita com razão atômica Mg/Al= 4 mostrou uma atividade máxima na isomerização do eugenol, com uma conversão de cerca de 73% e razão cis: trans de 17:83. Já no caso da isomerização do safrol, a hidrotalcita com razão atômica Mg/Al= 6 mostrou a melhor atividade catalítica, com uma conversão próxima de 75% e razão cis: trans de 15:85. Estes autores compararam a atividade catalítica da hidrotalcita Mg/Al= 4 com catalisadores convencionais e observaram que a conversão de 9 e 5% de eugenol para isoeugenol atribuída a KOH e KO^tBu, respectivamente, foi muito menor que aquela realizada pela hidrotalcita Mg/Al= 4.

É inevitável a substituição de catalisadores convencionais por hidrotalcitas para a transformação dos terpenos. Acredita-se que estes materiais sejam bastante promissores na síntese de uma diversidade de produtos de importância comercial a partir de transformações de uma gama de terpenos, contidos em óleos essenciais de plantas, com características semelhantes ao eugenol e safrol.

As transformações que, geralmente, ocorrem entre terpenos são, entre outras, de isomerização, hidratação, condensação, hidroformilação, hidrogenação, desidrogenação, ciclização, aromatização, hidroxilação, oxidação, rearranjo e contração/alargamento de anel.¹⁶⁻¹⁸ Os terpenos são os constituintes mais abundantes dos óleos essenciais de muitas plantas e flores.¹⁹

O uso de HDLs de baixo custo, produzidos a partir de resíduos industriais (escória de alto forno)⁹, na obtenção de novos e valiosos produtos, mediante conversões de substratos terpênicos, são de suma importância para a química fina. Em geral, os produtos formados são usados nas indústrias farmacêutica, agroquímica, de sabores e fragrâncias.^{20,21}

O timol, por exemplo, é um monoterpreno fenólico presente no óleo essencial de *Conocarpus scoparioides* (Cham. & Schltdl.) Benth.²²⁻²⁴ É um dos anti-sépticos mais poderosos que se conhece, sendo utilizado como matéria-prima em pastilhas para tosse (Valda®), adesivos anti-inflamatórios (Salonpas®), pomadas descongestionantes (Vick®) e em higienizações bucais de humanos (Euthymol® e Listerine®) e de cães e gatos (Gelsept®). O timol ainda apresenta outras atividades como antioxidante, inseticida, repelente, antifúngica, antibacteriana e anti-inflamatória.²⁵⁻²⁹

Rebello *et al.*²⁴ investigando as atividades antioxidante e biológica do óleo essencial de *C. scoparioides*, observaram que a planta fresca apresentava rendimento de 3,4% de óleo, com timol cerca de 1,5 vezes maior que na planta seca. O óleo, assim como o extrato metanólico da planta, mostrou uma importante atividade biológica, bem como atividade antioxidante. Os autores citaram o timol como o principal responsável pela atividade antioxidante. O óleo essencial de *C. scoparioides*, portanto, é bastante promissor para ser explorado comercialmente, pois apresenta o timol como constituinte majoritário.

A *C. scoparioides* (Cham. & Schltdl.) Benth. é uma planta nativa e não endêmica do Brasil, sua ocorrência nas Américas é noticiada desde o México até o Sul do Brasil. Ela constitui o gênero *Conobea Aubl.* e pertence a família Plantaginaceae. Tem seu *habitat* em áreas alagáveis e cresce ereta a ascendente, atingindo alturas variadas entre 20 e 75 cm, geralmente bastante ramificadas, com ramos quadrangulares e folhas opostas, flores axilares, solitárias ou aos pares e corola com tons entre azul e púrpura.³⁰ No Brasil, é conhecida como pataqueira ou vassourinha-do-brejo e é usada em banhos-de-cheiro no período de festas juninas, e no tratamento de doença provocada pela ausência de vitamina B1.^{31,32} Na Colômbia, a espécie é tradicionalmente usada como antibacteriana, antimalárica, leishmanicida, entre outras.^{33,34}

A ausência de relatos sobre o uso de hidróxidos duplos lamelares como catalisadores para transformar os terpenos do óleo essencial de *C. scoparioides* tornou-se a causa principal para que este estudo fosse realizado. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da hidrotalcita, sintetizada a partir da escória de alto forno, como material catalítico nas reações entre os monoterpenos de *C. scoparioides*.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da hidrotalcita

O método usado para sintetizar a hidrotalcita a partir da escória de alto forno (EAF) foi o de co-precipitação a pH crescente proposto por Rebelo *et al.*⁹ O experimento consistiu em misturar uma solução aquosa de NaOH com uma solução ácida da EAF e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, razão molar teórica Mg/Al: 4. A solução ácida da EAF foi obtida da digestão desta em HCl. A mistura foi vigorosamente agitada, sob a temperatura de 45 °C. O pH final foi de 11,0. O gel de síntese formado foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 100 °C por 19 h, seguido de filtração, lavagem com água deionizada e secagem a 100 °C por 12 h. O sólido resultante foi denominado de EAF-HDL-4MgAl, de acordo com as iniciais do nome escória de alto forno, hidróxido duplo lamelar e valor teórico da razão molar Mg/Al: 4.

Caracterização da hidrotalcita

A EAF-HDL-4MgAl foi caracterizada por difração de raios X, método do pó (XRPD), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para determinação mineralógica utilizou-se um difratômetro PANalytical, X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta). O comprimento de onda usado foi de 1,540598 Å (radiação $K\alpha_1$ do Cu) e as condições instrumentais realizadas com varredura de 5 a 75° em 2 θ , voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA; tamanho do passo: 0,02° em 2 θ e 20 s o tempo/passo; fenda divergente de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

As micrografias foram geradas por um microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO-1430, com imagens obtidas por elétrons secundários, corrente do feixe de elétrons de 90 μA , voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distância de trabalho de 12-15 mm. Para a realização da análise, a amostra foi colocada sobre uma fita adesiva dupla face, fixada ao suporte metálico do MEV e

metalizada com uma fina camada de platina. A proporção entre o Mg e o Al, foi determinada por EDS, realizada concomitantemente às análises de MEV.

Fonte de óleo essencial

A amostra de óleo essencial utilizada neste trabalho foi a mesma que Rebelo *et al.*²⁴ estudaram. Os autores obtiveram o óleo de *C. scopaioides* proveniente da região amazônica, por hidrodestilação do material fresco da planta, e verificaram um alto rendimento em óleo, constituído principalmente por timol (40,0%), éter metílico do timol (39,6%), α -felandreno (12,1%) e ρ -cimeno (1,5%), que representaram mais de 93% da composição. No sentido de comparar a composição química deste óleo, obtido e analisado em agosto de 2005, foi feita novamente as análises qualitativa e quantitativa do mesmo.

Análise química do óleo essencial

Os constituintes do óleo foram analisados, qualitativamente, em um cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) Thermo (Focus), modelo DSQII equipado com coluna capilar de sílica fundida (30m x 0,25mm d.i.) com fase estacionária DB5-ms (0,25 μ m de espessura do filme); o gás de arraste foi o hélio, ajustado para fornecer uma velocidade linear de 32 cm/s, (medidos a 100 °C). A temperatura do injetor foi de 240 °C; temperatura da fonte de íons e outras partes 200 °C; tipo de injeção: sem divisão de fluxo, 0,1 μ L da solução (2,0 μ L de óleo: 1mL *n*-hexano); temperatura programada para 60-240 °C (3 °C/min). O filtro do quadrupolo varreu a faixa de 39 a 450 daltons a cada segundo. A ionização foi obtida pela técnica de impacto eletrônico, com energia de 70 eV.

Para a análise quantitativa, utilizou-se um cromatógrafo de fase gasosa com ionização de chama (CG-DIC) Thermo (Focus), operado sob as mesmas condições de CG-EM, com algumas exceções como o gás de arraste nitrogênio, ajustado para fornecer uma velocidade linear de 32 cm/s, (medidos a 150 °C); temperaturas do injetor e detector de 250 °C; tipo de injeção: sem divisão de

fluxo, 1,0 μL de uma solução (2,0 μL de óleo: 1mL *n*-hexano); temperatura do forno programada para 60-300 °C (3 °C/min). O percentual de cada constituinte (%) foi obtido a partir da integração eletrônica do DIC. Para cada experimento foram feitas 3 corridas para obtenção da média dos percentuais.

Cada constituinte químico foi identificado através da comparação de seu espectro de massas (massa molecular e o padrão de fragmentação) com espectros existentes na literatura Adams,³⁸ com espectros avaliados pelo banco de dados (Willey, NIST) do equipamento e, também pela comparação do índice de retenção (IR) com aqueles da literatura.³⁸ Os IR foram determinados através de uma equação que relaciona o tempo de retenção (TR) dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos, (C₈-C₂₄), injetados nas mesmas condições cromatográficas das amostras.

Testes catalíticos com a EAF-HDL-4MgAl e o óleo essencial de *C. scoparioides*

As reações catalíticas foram conduzidas em batelada, segundo a metodologia descrita por Kishore e Kannan.¹⁵ No reator (frascos de vidro âmbar), o óleo essencial, o solvente e a EAF-HDL-4MgAl foram adicionados todos de uma só vez e mantidos em contato por 24 h, sob agitação, em temperatura próxima de 28 °C. As variáveis investigadas foram os solventes (etanol e água), a razão (v/v) etanol:água e o fator de diluição (x). A razão mássica óleo:EAF-HDL-4MgAl usada foi igual a 1.

Após o período da mistura reacional, foi realizada a centrifugação (centrífuga CENTRIBIO). A parte sobrenadante foi extraída com *n*-hexano, e novamente centrifugada a 3.000 rpm por 20 min., para realização da análise CG-DIC dos produtos. Esta análise foi feita nas mesmas condições que aquelas utilizadas para o óleo essencial. A análise qualitativa foi feita comparando-se os TR de cada produto com aqueles obtidos da análise CG-DIC do óleo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Hidrotalcita

O difratograma da amostra EAF-HDL-4MgAl está apresentado na Figura 1. Verifica-se que o mesmo é composto somente por reflexões típicas do mineral hidrotalcita, o que caracteriza a pureza de fase do material sintetizado. Observa-se que as reflexões d_{hkl} da EAF-HDL-4MgAl (7,87; 3,92; 2,61; 1,53; 1,50; 1,43 e 1,32 Å) são semelhantes às encontradas nos difratogramas de raios X das hidrotalcitas à base de escória de alto forno, sintetizadas por Rebelo *et al.*⁹ Os autores prepararam HDLs, do tipo hidrotalcita, tanto do sistema Mg-Al-CO₃ como do sistema Mg-Al-Cl-CO₃, com reflexões dhkl comparadas com os valores atribuídos à hidrotalcita (Mg-Al-CO₃), da ficha PDF (01-089-0460) e com valores reportados na literatura para HDLs contendo carbonato³⁵ e cloreto.³⁶

O valor de espaçamento basal $d(003)$: 7,87 Å e da largura a meia altura (FWHM): 0,43, sugere que a EAF-HDL-4MgAl seja do sistema Mg-Al-Cl-CO₃. Estes valores são característicos de hidrotalcitas formadas por dois ânions no mesmo espaço interlamelar.^{9,37}

Figura 1

A análise química semi-quantitativa da EAF-HDL-4MgAl mostrou concentrações (%) de O: 59,6; Mg: 25,0; Al: 8,8; Cl: 3,6 e C: 1,7 como principais elementos, além de Si, Mn e Fe, com valores menores que 1% cada. Esta composição caracteriza a hidrotalcita sintetizada como sendo do sistema Mg-Al-Cl,CO₃,⁹ constituída tanto pelo ânion carbonato, como cloreto. A razão molar Mg/Al encontrada na EAF-HDL-4MgAl foi de 3,2, diferente da razão teórica 4. Esta diferença está associada ao valor de pH de síntese 11, que não foi suficiente para que todo o Mg contido na solução precipitasse.

Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho, foram reportados por Rebelo *et al.*⁹ Em seus experimentos, os autores observaram que os HDLs sintetizados à base de escória de alto forno eram fortemente influenciados pelo valor de pH final de síntese. Os HDLs obtidos apresentaram

valores de razões molares Mg/Al entre 2,6 e 3,7, diferentemente da teórica 3,5. Os autores perceberam que os HDLs sintetizados em valores de pH mais elevados, continham maiores teores de Mg.

Nas imagens de MEV, obtidas por emissão de elétrons secundários, com magnitudes de (a) 2.300x e (a) 5.010x (Figura 2), é possível visualizar a superfície da EAF-HDL-4MgAl com grande irregularidade, típica de material poroso. Observa-se a presença de aglomerados com tamanhos variados, com alguns apresentando tamanho menor que 1 μm , constituídos por partículas finíssimas. Este aspecto poroso é uma das características de material bastante promissor na área de catálise.

Figura 2

Caracterização do óleo essencial

A composição química do óleo essencial de *C. scoparioides* foi, primeiramente, avaliada quanto a natureza dos solventes *n*-hexano (Hex) e etanol (EtOH). Os percentuais de todos os constituintes (%) identificados no óleo estão listados na Tabela 1, juntamente com seus respectivos índices de retenção (IR).

Na Tabela 1, observa-se que os principais constituintes identificados no óleo em HEX (OH), foram o timol (41,62%), éter metílico do timol (38,27%), ρ -cimeno (2,27%), e α -felandreno (11,12%), que representam mais de 93% da composição. Esta composição é similar àquela analisada por Rebelo *et al.*²⁴. A amostra de óleo, apesar de estar armazenada por um período de 7 anos, quando bem armazenada, mantém sua composição química, independente do tempo que se encontra estocada. Os percentuais (%) de todos os constituintes identificados no óleo, amostra OH, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1

Na Tabela 1, nota-se que a composição química do óleo em EtOH (OE) mostrou-se semelhante à observada no óleo em Hex (OH). Verifica-se que a somatória dos percentuais de α -

felandreno, ρ -cimeno, éter metílico do timol e do timol é um pouco maior na amostra OE (93,64%) que em OH (93,28%). Desse modo, optou-se por preparar uma mistura estoque do óleo em EtOH para ser avaliada nos ensaios catalíticos, mediante a hidrotalcita sintetizada.

Testes catalíticos com a EAF-HDL-4MgAl e o óleo essencial de *C. scoparioides*

A amostra OE, usada como controle, foi analisada antes e após o contato com a EAF-HDL-4MgAl (OE-HDL), razão mássica óleo/EAF-HDL-4MgAl igual a 1. Os percentuais dos constituintes em ambas as amostras estão listados na Tabela 1. Observa-se que não ocorreram modificações químicas significativas entre estas amostras, mediante a razão mássica estudada.

Diante deste fato, decidiu-se adicionar diferentes quantidades de água destilada à amostra OE, perfazendo as demais amostras controle (OE/A_{5:1}, OE/A_{2:1} e OE/A_{1:1}). As razões 5:1, 2:1 e 1:1 são as razões (v/v) entre a amostra OE e água (A). Estas amostras foram analisadas tanto antes como depois do contato com a EAF-HDL-4MgAl (OE/A_{5:1}-HDL, OE/A_{2:1}-HDL e OE/A_{1:1}-HDL).

Devido o α -felandreno, ρ -cimeno, éter metílico do timol e o timol terem representado um percentual acima de 93% da composição química na amostra OE, decidiu-se a partir destes experimentos, avaliar somente os teores dos mesmos. A Figura 3 expressa os percentuais dos constituintes majoritários em função das diferentes razões (v/v) OE/A e mediante a EAF-HDL-4MgAl.

Figura 3

Observa-se, na Figura 3, que os constituintes majoritários nas amostras controle (OE/A_{5:1}, OE/A_{2:1} e OE/A_{1:1}) e com EAF-HDL-4MgAl (OE/A_{5:1}-HDL, OE/A_{2:1}-HDL e OE/A_{1:1}-HDL) são os mesmos que àqueles identificados nas amostras OE e OH. No entanto, percebe-se claramente que, os teores destes constituintes encontram-se alterados, provavelmente pela ação da água e da EAF-HDL-4MgAl nestas amostras. Verifica-se uma tendência decrescente dos teores de α -felandreno e ρ -cimeno

com o aumento da quantidade de água, ao passo que o percentual de timol é aumentado, principalmente nas amostras tratadas com a EAF-HDL-4MgAl. A EAF-HDL-4MgAl favoreceu um aumento no percentual de timol, entre 15,00 e 86,75%, nas amostras analisadas após seu contato em relação as suas respectivas amostras controle.

O fato da hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl ter contribuído para o aumento da concentração de timol pela ação água, parece ser bastante óbvio. Nos estudos de Rebelo *et al.*²⁴ foram analisadas amostras de óleos essenciais de *C. scoparioides* obtidas tanto da planta fresca como seca, com 94% e 10% de umidades, respectivamente. Os autores notaram que, no óleo da planta seca, o valor do timol estava cerca de 1,5 vezes menor que no óleo da planta fresca, enquanto que, os valores de α -felandreno (14,3%) e ρ -cimeno (1,7%) estavam maiores que no óleo da planta fresca (α -felandreno: 12,1% e ρ -cimeno: 1,5%). Os pesquisadores atribuíram estas diferenças ao processo de secagem da planta.

Os resultados deste trabalho mostram uma forte evidência de que a conversão entre os monoterpenos, mais especificamente entre os quatro constituintes majoritários, de *C. scoparioides* foi acelerada pela hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl em presença de água. Provavelmente, o α -felandreno, em sinergismo com os demais constituintes, deram origem ao ρ -cimeno, que por sua vez, originou timol e, conseqüentemente, o éter metílico de timol também se transformou em timol.

A aromatização do ρ -cimeno pode ter se originado da desidrogenação do α -felandreno em presença de água. Posteriormente, o ρ -cimeno se converteu em timol por reação de hidroxilação, enquanto que o éter metílico do timol foi transformado em timol por substituição do grupo metílico pelo hidrogênio.

Em 1978, Poulou e Croteau,¹⁷ notaram que γ -terpineno e ρ -cimeno eram precursores do timol. Por incorporação de ¹⁴C₂ nos terpenóides voláteis de *Thymus vulgaris* L, os autores provaram que timol e carvacrol eram formados do ρ -cimeno por hidroxilação que, por sua vez, se formava pela aromatização de γ -terpineno. Os autores sugeriram que a co-ocorrência de monoterpenos aromáticos (ρ -cimeno, timol, carvacrol) com ciclo-hexadienos estruturalmente relacionados (γ -terpineno, α -terpineno, β -felandreno, etc) e terpenen-4-ol, podiam estar biogeneticamente relacionados.

Para obter melhores evidências sobre a ação da água na conversão entre os monoterpenos de *C. scoparioides*, uma mistura do óleo em água destilada (amostra controle OA) foi preparada. A amostra (OA) foi diluída 2 e 10 vezes (fator de diluição 2x e 10x), também, em água, perfazendo as demais amostras controle: OA_{2x} e OA_{10x}, as quais foram analisadas antes e após o contato com a EAF-HDL-4MgAl (OA-HDL, OA_{2x}-HDL e OA_{10x}-HDL). Os dados obtidos das análises CG-DIC destas amostras estão representados na Figura 4.

Figura 4

Na Figura 4, observa-se que todas as amostras possuem um alto teor de timol, com percentuais entre 70,30% e 95,02%. Todas as amostras após o contato com a hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl apresentaram teores, ainda maiores que suas respectivas amostras controle. Entretanto, este aumento foi de 2,69% a 25,99%, com maior valor para as amostras diluídas 2 vezes. Os baixos teores de α -felandreno (< 1,99%) e p -cimeno (< 0,43%), contidos nas amostras controle, não foram detectados nas amostras tratadas com a EAF-HDL-4MgAl. O éter metílico do timol com percentuais bastante significativos, que nas amostras controle ficaram entre 16,86% e 20,98%, foi quase todo convertido a timol nas amostras após contato com a EAF-HDL-4MgAl, restando apenas um percentual entre 0,31% e 0,42% nestas amostras.

A hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl não só demonstrou sua eficiência como material catalítico, mas também mostrou seu desempenho na formação unicamente de timol, o que a caracteriza como um catalisador altamente seletivo.

Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com aqueles publicados em 1964, por Granger *et al.*¹⁶ Os autores propuseram que a conversão de monoterpenos em plantas poderia ser obtida pela aromatização não enzimática de γ -terpineno. Estes autores observaram uma conversão autoxidativa de γ -terpineno para p -cimeno, o qual agia como um intermediário chave para a formação de uma variedade de monoterpenos aromáticos.

CONCLUSÕES

A hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl sintetizada a partir da escória de alto forno atuou como catalisador potente e seletivo nas reações ocorridas entre os terpenos do óleo essencial de *C. scoparioides*.

A análise de XRPD da EAF-HDL-4MgAl mostrou somente reflexões típicas do mineral hidrotalcita, com um espaçamento basal de 7,87 Å, característico de hidrotalcita do sistema Mg-Al-Cl-CO₃. A presença dos cátions e ânions existentes na EAF-HDL-4MgAl foi confirmada pela análise EDS, que revelou a razão molar Mg/Al igual a 3,2. As imagens de MEV mostraram que a EAF-HDL-4MgAl possui superfície irregular, típica de material poroso.

Nos testes catalíticos realizados com o óleo essencial de *C. scoparioides* observou-se que a EAF-HDL-4MgAl não mostrou atividade catalítica significativa no meio etanólico. No entanto, no meio etanol: água, a EAF-HDL-4MgAl mostrou-se como um eficiente catalisador. Verificou-se uma tendência decrescente dos teores de α -felandreno e ρ -cimeno com o aumento da quantidade de água, enquanto que o timol teve sua concentração elevada, principalmente nas amostras analisadas após o contato com a EAF-HDL-4MgAl. Nestas amostras, a EAF-HDL-4MgAl contribuiu para um aumento no percentual de timol entre 15,00 e 86,75% em relação as suas amostras controle.

No meio aquoso, todas as amostras analisadas apresentaram elevados percentuais de timol, entre 70 e 95%, ao passo que a EAF-HDL-4MgAl contribuiu com um aumento na concentração deste de 2,69 a 25,99%, com relação as suas respectivas amostras controle.

Os aumentos observados nos percentuais de timol foram favorecidos pela ação da água e da EAF-HDL-4MgAl, que contribuíram para a conversão entre o α -felandreno, ρ -cimeno, éter metílico do timol e o timol, em sinergismo com os demais terpenos. O α -felandreno originou ρ -cimeno e este se transformou em timol, à medida que o éter metílico do timol, também, se transformou em timol.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado da primeira autora e aos Programas de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica e de Engenharia Química pelo uso dos laboratórios de Análises Químicas, Cromatográficas (CG-DIC e CG-EM), Difração de raios X e de MEV/EDS.

REFERÊNCIAS

1. Figueras, F.; Lopez, J. ; Sanchez-Valente, J.; Vu, T. T. H.; Clacens, J.-M.; Palomeque, J. *Catal.* **2002**, *211*, 144.
2. Katsuomi, T.; Tetsuya, S.; Peng, W.; Tokuhisa, K.; Ken, T. *J. Catal.* **2004**, *221*, 43.
3. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *J. Catal.* **2004**, *221*, 474.
4. Queiroz, R. M.; Pires, L. H. O.; Souza, R. C. P.; Zamian, J. R.; Souza, A. G.; Rocha Filho, G. N.; Costa, C. E. F.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 163.
5. Allmann, R.; *Chimia* **1970**, *24*, 99.
6. Taylor, H. F. W.; *Mineral. Mag.* **1973**, *39*, 377.
7. Bish, D. L.; *Bull. Minéral.* **1980**, *103*, 170.
8. Kannan, S. *Catal. Surveys Asia* **2006**, *10*, 117.
9. Rebelo, M. M.; Cunha, M. V. P. O.; Corrêa, J. A. M. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 883.
10. Nakatsuka, T.; Kawasaki, H.; Yamashita, S.; Kohijiya, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2449.
11. Reichle, W. T. *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
12. Laylock, D. E.; Collacott, R. J.; Skelton, D. A.; Tchir, M. F. *J. Catal.* **1991**, *130*, 354.
13. Kaneda, K.; Ueno, S.; Imanaka, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 797.

14. Kaneda, K.; Ueno, S.; Imanaka, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, *102*, 135.
15. Kishore, D.; Kannan, S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 607.
16. Granger, R.; Passet, J.; Verdier, R. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **1964**, *258*, 5539.
17. Poulou, A. J.; Croteau, R. *Arch. Biochem. Biophys.* **1978**, *187*, 307.
18. Monteiro, J. L. F.; Veloso, C. O. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 169.
19. Maia, J. G. S.; Andrade, E. H. A. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 595.
20. Gandilhon, P. *US 4,138,411*, **1979**.
21. Bauer, K.; Garbe, D.; Surberg, H. *In: Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed.,
Electronic Release, VCH, Weinheim, 2002.
22. Morais, A. A.; Mourão, J. C.; Gottlieb, O. R.; da Silva, M. L.; Marx, M. C.; Maia, J. G. S.;
Magalhães, M.T. *Acta Amaz.* **1972**, *2*, 45.
23. Maia, J. G. S.; Zoghbi, M. G. B.; Andrade, E. H. A.; Silva, M. H. L. *Flavour Fragr. J.* **2000**, *15*,
413.
24. Rebelo, M. M.; Silva, J. K. R.; Andrade, E. H. A.; Maia, J. G. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*,
1031.
25. Aeschbach, R.; Loliger, J.; Scott, B. C.; Murcia, A.; Butler, J.; Halliwell, B.; Aruoma, O. I. *Food
Chem Toxicol* **1994**, *32*, 31.
26. Pandey, S. K.; Upadhyay, S.; Tripathi, A. K. *Parasitol Res.* **2009**, *105*, 507.
27. Ahmad, A.; Khan, A.; Yousuf, S.; Khan, L. A.; Manzoor, N. *Fitoterapia* **2010**, *81*, 1157.
28. Mathela, C. S.; Singh, K. K.; Gupta, V. K. *Acta Pol Pharm.* **2010**, *67*, 375.
29. Riella, K. R.; Marinho, R. R.; Santos, J. S.; Pereira-Filho, R. N.; Cardoso, J. C.; Albuquerque-
Junior, R. L.; Thomazzi, S. M. *J Ethnopharmacol* **2012**, *143*, 656.

30. Souza, V. C.; Giuliatti, A. M. *Pesquisas, Botânica N° 60:7-288* São Leopoldo: Instituto Anchieta de Pesquisas, 2009.
31. Caminhoá, J. M. Elementos de botânica geral e médica, Rio de Janeiro **1877**, 3, 2772.
32. Maia, J. G. S.; Zoghbi, M. G. B.; Andrade, E. H. A; *Plantas Aromáticas da Amazônia e seus Óleos Essenciais*, Museu Paraense Emilio Goeldi: Belém, Brasil, 2001.
33. Weniger, B.; Robledo, S.; Arango, G.; Deharo, E.; Aragon, R.; Muñoz, V.; Callapa, J.; Lobstein, A.; Anton, R. *Journal of Ethnopharmacology* **2001**, 78, 193.
34. Benitez, C. N. P.; Stashenko, E.; Zaraza, M. En: Colombia revista de la asociación colombiana de Ciencias Biológicas **2007** 19, 159.
35. Ross, G. J.; Kodama, H. *Am. Mineral.* **1967**, 52, 1036.
36. Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1975**, 23, 369.
37. Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1983**, 31, 305
38. Adams, R.P., *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL, 2007.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Difratoograma de raios X da hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl, sintetizada a 45 °C em pH 11.

Figura 2. Micrografias de MEV da EAF-HDL-4MgAl, com magnitudes de (a) 2.300x e (b) 5.030x.

Observar a morfologia típica de material poroso.

Figura 3. Percentuais dos constituintes majoritários em função da razão OE/A (v/v). Notar os maiores teores em timol nas amostras com maior volume de água e com EAF-HDL-4MgAl.

Figura 4. Percentuais entre os constituintes majoritários em função do fator de diluição 2x e 10x da amostra OA. Notar os maiores teores de timol nas amostras diluídas 2 vezes e com EAF-HDL-4MgAl.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos voláteis identificados no óleo de *C. scoparioides*.

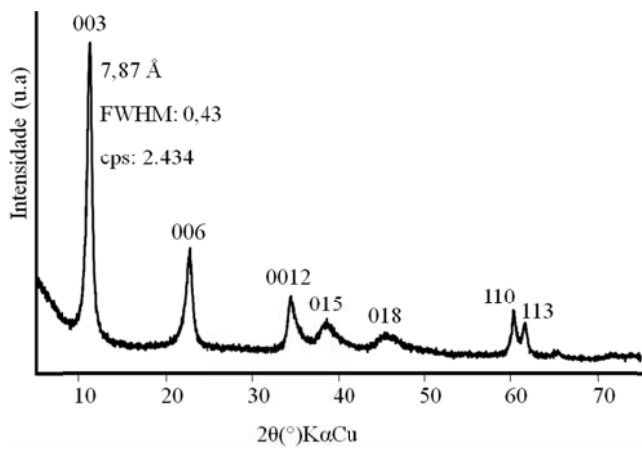


Figura 1. Difratograma de raios X da hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl, sintetizada a 45 °C em pH 11.

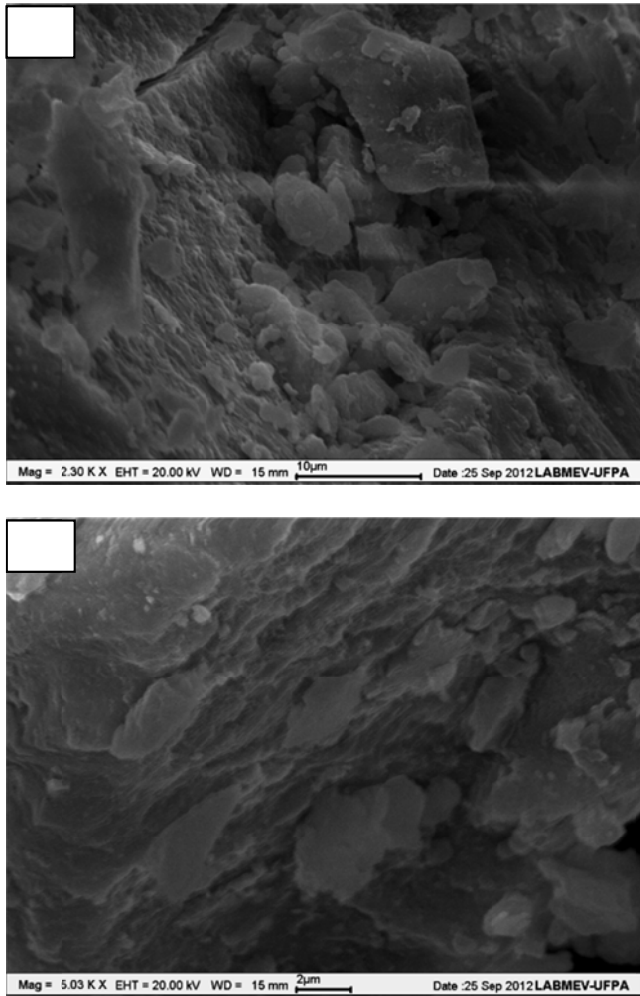


Figura 2. Micrografias de MEV da EAF-HDL-4MgAl, com magnitudes de (a) 2.300x e (b) 5.030x. Observar a morfologia típica de material poroso.

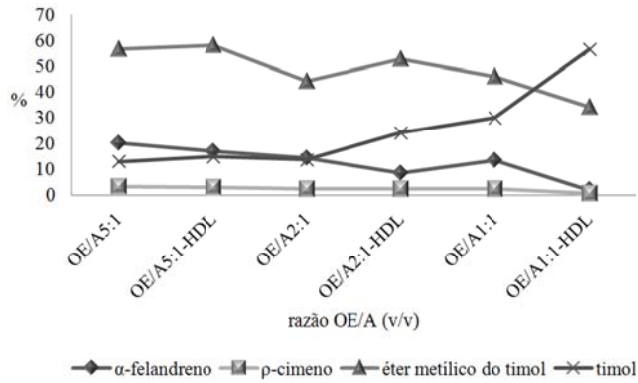


Figura 3. Percentuais dos constituintes majoritários em função da razão OE/A (v/v). Notar os maiores teores em timol nas amostras com maior volume de água e com EAF-HDL-4MgAl.

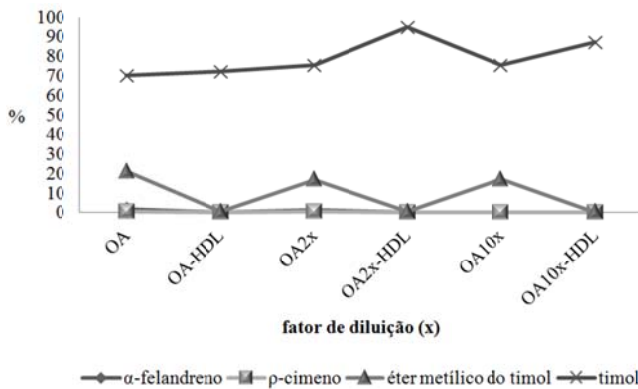


Figura 4. Percentuais entre os constituintes majoritários em função do fator de diluição 2x e 10x da amostra OA. Notar os maiores teores de timol nas amostras diluídas 2 vezes e com EAF-HDL-4MgAl.

Tabela 1. Composição dos voláteis identificados no óleo de *C. scoparioides*.

Constituintes	IR	OH (%)	OE (%)	OE-HDL (%)
(Z)-3-hexenol	850	0,41	0,12	0,15
α -pineno	932	0,24	0,10	0,10
1-octen-3-ol	974	-	-	-
3-octanona	979	2,19	2,02	2,08
α -felandreno	1002	11,12	11,61	12,12
ρ -cimeno	1020	2,27	1,60	1,60
β -felandreno	1031	0,06	0,48	0,54
γ -terpineno	1054	0,43	-	0,21
<i>m</i> -cimeneno	1082	-	-	-
trans-hidrato de sabineno	1095	0,37	0,33	0,39
linalol	1098	0,10	0,25	0,25
allo-ocimeno	1128	0,10	0,06	0,07
karahanaenona	1154	0,10	0,09	0,09
ρ -cimen-8-ol	1179	0,65	0,60	0,58
dil éter	1184	-	-	-
α -terpineol	1186	-	0,07	0,07
trans- ρ -menta-1(7),8-dien-2-ol	1187	0,24	0,19	0,17
shisofurano	1198	0,07	0,04	0,04
éter metílico do timol	1232	38,27	39,24	38,32
éter metílico do carvacrol	1241	-	-	-
timol	1289	41,62	41,19	41,02
cis-2,3-pinandediol	1318	0,24	0,05	0,05
Acetato de timol	1349	0,27	0,05	0,05
eugenol	1356	0,07	0,19	0,17
trans- α -bergamoteno	1432	0,12	0,34	0,33
(<i>E</i>)-nerolidol	1561	0,20	0,11	0,11
sesquiterpenos n.i.*		0,31	0,15	0,29
Total identificados		99,14	98,73	98,51

*Somatório dos percentuais, atribuídos aos sesquiterpenos não identificados, cujas massas moleculares são maiores que 222.

6. CONCLUSÕES

Materiais altamente versáteis como os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e a sílica gel foram obtidos por meio de um procedimento relativamente simples e de baixo custo realizado com a escória de alto forno (EAF).

A EAF, quando digerida em HCl, resultou em 2 fases: uma solúvel e a outra sólida. A fase solúvel (solução EAF) foi usada para preparar os HDLs, enquanto a sólida, foi caracterizada por diversas técnicas. A EAF é constituída principalmente por gehlenita e pseudowollastonita e por elementos, na forma de óxido (%-massa), como o CaO: 41,42; SiO₂: 42,39; Al₂O₃: 13,32 e MgO: 1,07, além de pequenas quantidades de Fe₂O₃, TiO₂ e MnO, K₂O, Na₂O, P₂O₅ e SO₃.

Os HDLs foram sintetizados por coprecipitação a pH crescente, misturando uma solução aquosa de NaOH com a solução EAF e MgCl₂.6H₂O, mediante a variação das variáveis temperatura (30 e 45 °C) e pH (9 e 12).

As análises por XRPD mostraram que os HDLs possuem estruturas semelhantes à da hidrotalcita. Os HDLs formados a 30 °C em pH 9 e 12 mostraram características do sistema Mg-Al-CO₃. A calcita foi observada somente quando o pH de síntese foi 12, estando ausente em valores mais baixos. A quantidade de carbonato contida nos HDLs é produto da captura de CO₂ da atmosfera e/ou da água utilizada nas soluções de síntese. Nos difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados a 45 °C, em pH 9 e 12, observou-se somente reflexos típicos da hidrotalcita, porém com maiores valores de espaçamento basal d que aqueles dos HDLs Mg-Al-CO₃, o que sugere que estes HDLs pertencem ao sistema Mg-Al-Cl-CO₃. Os íons cloreto intercalados nestes HDLs se originaram do HCl e MgCl₂.6H₂O, usados no preparo das soluções de síntese.

Os valores de pH influenciaram no grau de ordenamento estrutural, nos parâmetros a e c da cela unitária e nos valores de d , bem como na razão molar Mg/Al dos HDLs. Observou-se uma tendência crescente destes valores com o aumento do valor de pH final de síntese.

As análises de EIV confirmaram que o ânion carbonato está presente no espaço interlamelar dos HDLs tanto do sistema Mg-Al-CO₃ como Mg-Al-Cl-CO₃. Porém, com menor quantidade nos HDLs de Mg-Al-Cl-CO₃. Nos espectros vibracionais destes HDLs, a banda na região entre 1.369-1.455 cm⁻¹, característica do ânion carbonato, é menos intensa que aquela observada nos HDLs do sistema Mg-Al-CO₃. Isto sugere uma substituição parcial do ânion carbonato por cloreto no espaço interlamelar.

Os cristalitos dos HDLs de maior tamanho foram aqueles preparados nos maiores valores de pH. Com tamanhos menores que $1\mu\text{m}$ e hábito hexagonal, estes cristalitos se aglomeram mostrando uma morfologia microporosa. Quando o HDL foi sintetizado a $30\text{ }^\circ\text{C}$ em pH 12, além dos cristalitos de HDLs, observou-se a presença dos romboedros de calcita.

A fase sólida resultante da digestão ácida da EAF foi caracterizada por FRX, XRPD, MEV, DTA, TG, B.E.T e DTP. O sólido obtido, codificado como EAF-sílica, apresentou propriedades semelhantes as das sílicas comerciais.

A EAF-sílica mostrou altíssima pureza, com um conteúdo mássico de SiO_2 maior que 93% e de água de constituição de 6,18%. A quantidade dos demais óxidos foi relativamente pequena, apenas 0,24% de CaO , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 e SO_3 .

O alto caráter hidrofílico da EAF-sílica foi caracterizado pela perda de massa de 12,27%, atribuída à quantidade de água fisissorvida.

A EAF-sílica possui elevado grau de amorficidade. Mesmo quando calcinada a 1.000°C , com exceção da amostra pré-aquecida a $110\text{ }^\circ\text{C}$, se manteve amorfa. A EAF-sílica-EM, pré-aquecida, além de seu caráter predominantemente amorfo, apresentou um pequeno pico indicativo da presença de quartzo.

A EAF-sílica apresentou elevada área específica $282\text{ m}^2/\text{g}$ e partículas extremamente finas, que se agrupam formando aglomerados de tamanhos variados e mostrando uma morfologia típica de material poroso. As partículas de EAF-sílica mostraram distribuição granulométrica unimodal e boa homogeneidade. O diâmetro médio D_{50} das suas partículas aumentou de $7,0\text{ }\mu\text{m}$ para $10,2\text{ }\mu\text{m}$, quando a EAF-sílica foi calcinada a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$.

Na busca de alternativas para uso dos HDLs à base de escória de alto forno, a hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl, sintetizada com razão molar Mg/Al igual a 3,2 e pertencente ao sistema Mg-Al-Cl- CO_3 , foi investigada como catalisador na conversão entre os principais constituintes do óleo essencial de *C. scoparioides*.

Na amostra de óleo em EtOH analisada depois do contato com a EAF-HDL-4MgAl não foi verificada mudanças químicas significativas, sugerindo que a EAF-HDL-4MgAl não atuou como catalisador neste meio. Foi observado que tanto o α -felandreno e o p -cimeno como o éter metílico do timol se converteram a timol, em presença de água e da EAF-HDL-4MgAl. Ocorreram aumentos na concentração de timol nas amostras de óleo em EtOH: água e do óleo em água, principalmente nas amostras analisadas após o contato com a EAF-HDL-4MgAl. Nestas amostras, a EAF-HDL-4MgAl contribuiu para um aumento de timol que

variou entre 2,69% a 86,75% em relação às suas amostras controle. Além disto, verificou-se que nestas amostras, mais especificamente naquelas amostras de óleo em água, a EAF-HDL-4MgAl, converteu quase que totalmente o α -felandreno, o ρ -cimeno e o éter metílico do timol a timol.

Neste estudo catalítico, usando a EAF-HDL-4MgAl, foi possível obter o timol com um teor (95,02%) acima daquele contido no óleo essencial de *C. scoparioides* (41,62%).

Com base nas informações contidas neste trabalho, ficou constatado, pela primeira vez, que é possível obter tanto HDLs, do tipo hidrotalcita, como sílica gel, similar as comerciais, por digestão da escória de alto forno em HCl.

E, assim como a hidrotalcita EAF-HDL-4MgAl mostrou atividade catalítica eficiente e seletiva na formação de timol, a partir do α -felandreno, ρ -cimeno e do éter metílico do timol, em sinergismo com os demais constituintes do óleo essencial de *C. scoparioides*, espera-se que os demais HDLs à base de escória de alto forno, também mostrem uma atividade catalítica significativa, junto a estes monoterpenos, ou quem sabe com outros monoterpenos, existentes em outros óleos essenciais de plantas aromáticas da região amazônica.

REFERÊNCIAS

- Adams R.P. 2007. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL.
- Aeschbach R., Loliger J., Scott B.C., Murcia A., Butler J., Halliwell B., Aruoma O.I. 1994. Antioxidant actions of thymol, carvacrol, 6-gingerol, zingerone and hydroxytyrosol *Food Chem Toxicol*, **32**: 31-36.
- Ahmad A., Khan A., Yousuf S., Khan L.A., Manzoor N. 2010. Proton translocating ATPase mediated fungicidal activity of eugenol and thymol. *Fitoterapia*, **81**: 1157-1162.
- Airoldi C. & Farias R.F. 2000. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais *Quim. Nova*, **23**: 496.
- Allmann R. 1970. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_xMe(III)_x(OH)_2]^{x+}$. *Chimia*, **24**: 99-108.
- Arakaki L.N.H. & Airoldi C. 1999. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Quim. Nova*, **22**: 246.
- Batagin A.F. & Esper M. W. 1988. *Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno*. São Paulo: ABCP.
- Bish D.L. 1980. Anion Exchange in the pyroaurite group mineral takovite. Applications to other hydroxide minerals. *Bulletin Mineralogie*, **103**: 170-175.
- Caminhoá, J. M. 1877. *Elementos de botânica geral e médica*. Rio de Janeiro, **3**: 2772.
- Caovilla A., Rigo R.T., Penha F.G., Pergher S.B.C. 2009. Estudo e caracterização da zeólita off tipo t empregando diferentes fontes de silício. *Quim. Nova*, **32**: 1818-1821.
- Carmo J.B.M. & Portella K.F. 2008. Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto *Cerâmica*, **54**: 309-318.
- Cavani F., Trifiró F., Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today*, **11**: 177-301.
- Chan C.M., Cao G. Z., Stoebe T.G. 2000. Net shape ceramic microcomponents by modified sol-gel casting. *Microsystem Technologies*, **6**: 200-204.
- Choudary B.M., Madhi S., Chowdari N.S., Kantam M.L., Sreedhar B. 2002. Layered double hydroxide supported nanopalladium catalyst for heck-, suzuki-, sonogashira-, and stille-Type coupling reactions of chloroarenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 14127-14136.

- Cordeiro G.C., Filho R.D.T., Fairbairn E.deM.R. 2009. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *Quim. Nova*, **32**: 82-86.
- Cunha V.R.R., Ferreira A.M.daC., Constantino V.R.L., Tronto J., Valim J.B. 2010. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Quim. Nova*, **33**: 159-171.
- Della V.P., Kühn I., Hotza, D. 2001. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Quim. Nova*, **24**: 778-782.
- Figueras F., Lopez J., Sanchez-Valente J., Vu T.T.H., Clacens J.-M., Palomeque J. 2002. Isophorone isomerization as model reaction for the characterization of solid bases: application to the determination of the number of sites. *J. Catal.*, **211**: 144-149.
- Gates B.C. 1992. *Catalytic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 406-422.
- Greenwood N.N. & Earnshaw A. 2002. *Chemistry of the elements, second edition*. Butterworth-Heinemann: Oxford.
- Hayaji S., Norihiro M., Hideki Y. 2006. *Method for manufacturing layered double hydroxide*. JP 2006-151744.
- Iler R.K. 1979. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- INSTITUTO AÇO BRASIL (IABr). *Relatório de sustentabilidade 2012*. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/relatorio_sustentabilidade_2012.pdf>. Acesso em Novembro de 2012.
- Johnson B.J.S. & Stein A. 2001. Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters. *Inorg. Chem.*, **40**: 801-808.
- Kaneda K., Ueno S., Imanaka T. 1994. Heterogeneous Baeyer–Villiger oxidation of ketones using an oxidant consisting of molecular oxygen and aldehydes in the presence of hydrotalcite catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 797-798.
- Kaneda K., Ueno S., Imanaka T. 1995. Catalysis of transition metal-unctionalizedhydrotalcites for the Baeyer–Villiger oxidation of ketones in the presence of molecular oxygen and benzaldehyde. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **102**: 135-138.
- Kishore D. & Kannan S. 2002. Isomerization of eugenol and safrole over MgAl hydrotalcite, a solid base catalyst. *Green Chem.*, **4**: 607-610.
- Kuwahara Y., Ohmichi T., Kamegawa T., Mori K., Yamashita H. 2010. A novel conversion process for waste slag: synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. *J. Mater. Chem.*, **20**: 5052-5062.

- Loy D.A. & Shea K.J. 1995. Bridged polysilsesquioxanes. Hybrid porous hybrid organic-inorganic materials. *Chem. Rev.*, **95**: 1431-1442.
- Maia J.G.S. & Andrade E.H.A. 2009. Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. *Quim. Nova*, **32**: 595-622.
- Maia J.G.S., Zoghbi M.G.B., Andrade E.H.A., Silva M.H.L. 2000. Essential oils from *Conobea scoparioides* (Cham. & Schldl.) Benth. *Flavour Fragr. J.*, **15**: 413-414.
- Maia J.G.S., Zoghbi M.G.B., Andrade E.H.A. 2001. *Plantas aromáticas da Amazônia e seus óleos essenciais*. Belém, Brasil: Museu Paraense Emílio Goeldi.
- Mathela C.S., Singh K.K., Gupta V.K. 2010. Synthesis and in vitro antibacterial activity of thymol and carvacrol derivatives. *Acta Pol Pharm.*, **67**: 375-380.
- Mendes, W. 1999. *Análise quantitativa da composição química de escórias siserúrgicas pelos métodos de espectroscopia e difração de raios X*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 123 p.
- Morais A.A., Mourão J.C., Gottlieb O.R., da Silva M.L., Marx M.C., Maia J.G.S., Magalhães M.T. 1972. Óleos essenciais da Amazônia contendo timol. *Acta Amaz.*, **2**: 45-46.
- Murphy J.N., Maadowcroft T. R., Barr P. V. 1997. Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. *Can. Metall. Q.*, **36**(5): 315-331.
- Musza L.L., Speight P., McElhiney S., Barrow C.J., Gillum A.M., Cooper R., Killar L.M. 1994. Cucurbitacins, cell adhesion inhibitors from *Conobea scoparioides*. *J Nat Prod*, **57**:1498-1502.
- Ohulchanskyy T.Y., Roy I., Goswami L.N., Chen Y., Bergey E.J., Pandey R.K., Oseroff A.R., Prasad P.N. 2007. Organically modified silica nanoparticles with covalently incorporated photosensitizer for photodynamic therapy of câncer. *Nano Letters*, **7**: 2835-2842.
- Pandey S.K., Upadhyay S., Tripathi A.K. 2009. Insecticidal and repellent activities of thymol from the essential oil of *Trachyspermum ammi* (Linn) Sprague seeds against *Anopheles stephensi*. *Parasitol Res.*, **105**: 507-512.
- Pang J.B., Qiu K.Y., Wei Y. 2001. Preparation of mesoporous silica materials with non-surfactant hydroxyl-carboxylic acid compounds as templates via sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids*, **283**: 101-108.
- Parida, K.; Satpathy, M.; Mohapatra, L. 2012. Incorporation of Fe³⁺ into Mg/Al layered double hydroxide framework: effects on textural properties and photocatalytic activity for H₂ generation. *J. Mater. Chem.*, **22**: 7350-7357.
- Queiroz R.M., Pires L.H.O., Souza R.C.P., Zamian J.R., Souza A.G., Rocha Filho G.N., Costa C.E.F. 2009. Thermal characterization of hydrotalcite used in the transesterification of soybean oil. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **97**: 163-166.

- Rebello M.M., Silva J.K.R., Andrade E.H.A., Maia J.G.S. 2009. Antioxidant capacity and biological activity of essential oil and methanol extract of *Conobea scoparioides* (Cham. & Schltdl.) Benth. *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**: 1031-1035.
- Riella K.R., Marinho R.R., Santos J.S., Pereira-Filho R.N., Cardoso J.C., Albuquerque-Junior R.L., Thomazzi S.M. 2012. Anti-inflammatory and cicatrizing activities of thymol, a monoterpene of the essential oil from *Lippia gracilis*, in rodents. *J Ethnopharmacol*, **143**: 656-663.
- Rivera-Muñoz E., Lardizabal D., Alonso G., Aguilar A., Siadati M.H., Chianelli R.R. 2003. Silica Gel- and MCM-41-Supported MoS₂ Catalysts for HDS Reactions. *Catalysis Letters*, **85**: 147-151.
- Salesa J.A.A., Fariaa F.P., Prado A.G.S., Airoidi C. 2004. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. *Polyhedron*, **23**: 719-725.
- Silva C.C.C.M., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M., Aranda D.A.G. 2010. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. *Fuel Process. Technol.*, **91**: 205-210.
- Silva C.R., Jardim I.C.S.F., Collins C.H., Airoidi, C. 2004. New stationary phases based on silica for high performance liquid chromatography. *Quim. Nova*, **27**: 270-276.
- Silva D. de O., Constantino V.R.L., Gordijo C.R. 2008 *Processo de obtenção de complexos metálicos com compostos orgânicos anti-inflamatórios e derivados imobilizados em hidróxidos duplos lamelares, suas atividades farmacológicas e uso desses compostos e derivados na formulação de medicamentos e medicamentos*. BR PI0700770-1 A.
- Silva E.J., Tashima M.M., Akasaki J.L. 2007. Estudo de reações expansivas em argamassas de cimento Portland com cinza de casca de arroz (CCA). *Holos Environment*, **7**: 72-86.
- Shi C. & Qian J. 2000. High performance cementing materials from industrial slags – a review. *Resources, Conservation & Recycling*, **29**: 195-207.
- Soares A.K. 1982. *Caracterização de escórias siderúrgicas com propriedades aglomerantes*. São Paulo: ABCP, 211p.
- Souza V.C., Giulietti A.M. 2009. Levantamento das espécies de Scrophulariaceae sensu lato nativas do Brasil. *Pesquisas, Botânica*, **60**:7-288. São Leopoldo: Instituto Anchieta de Pesquisas.
- Taylor H.F.W. 1973. Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.*, **39**: 377-389.
- Wang Q., Zhang X., Zhu J., Guo Z., O'Hare D. 2012. Synthesis of ultrafine layered double hydroxide (LDHs) nanoplates using a continuous-flow hydrothermal reactor. *Chem. Commun.*, **48**: 7450-7452.

- Weniger B., Robledo S., Arango G., Deharo E., Aragon R., Muñoz V., Callapa J., Lobstein A., Anton R. 2001. Antiprotozoal activities of Colombian plants. *Journal of Ethnopharmacology*, **78**: 193-200.
- Wypych F. 2009. *Processo de obtenção de ésteres de ácidos graxos por catálise heterogênea empregando hidróxidos duplos lamelares*. PI0702235-2 A2.
- Yalçın N. & Sevinç V. 2001. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceram. Int.*, **27**: 219-224.
- Yong-Taeg O., Fujino S., Morinaga K. 2002. Fabrication of transparent silica glass by powder sintering. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **3**: 297-301.
- Zhou J. Wu W., Caruntu D., Yu M.H., Martin A., Chen J.F., O'Connor C.J., Zhou W.L. 2007. Synthesis of porous magnetic hollow silica nanospheres for nanomedicine application. *J. Phys. Chem. C*, **111**: 17473-17477.

ANEXOS

ANEXO A – MATERIAL SUPLEMENTAR DO 1º ARTIGO

Quim. Nova, Vol. 35, No. 5, S1-S2, 2012

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Monaliza Maia Rebelo*, Márcia Valéria Porto de Oliveira Cunha e José Augusto Martins Corrêa
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Material Suplementar

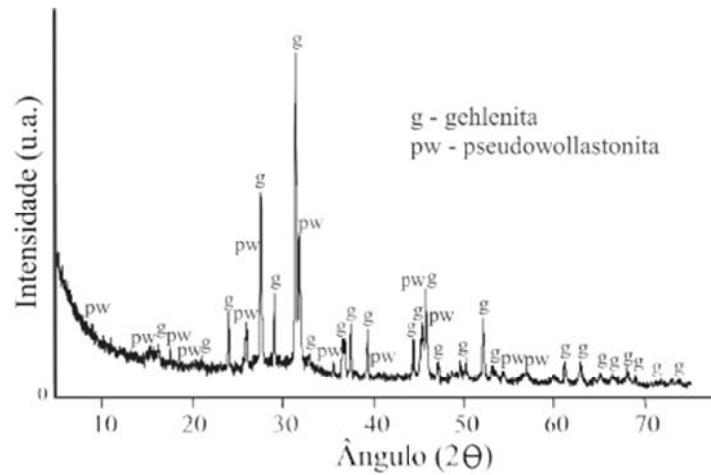


Figura 1S. Difratograma de raios X da EAF, mostrando as principais fases cristalinas observadas - gehlenita (PDF 01-087-0968) e pseudowollastonita (PDF 01-074-0874)

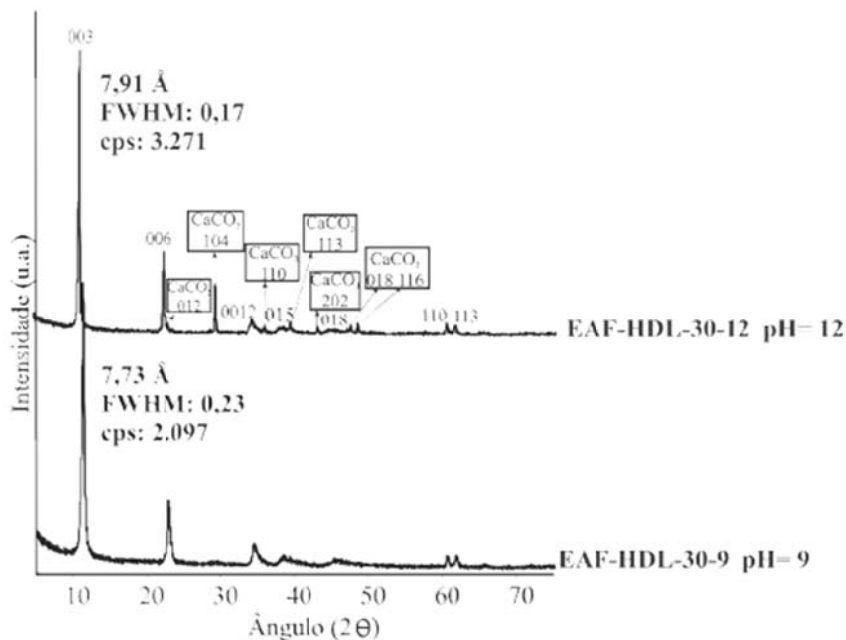


Figura 2S. Difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados a 30 °C em pH 9 (EAF-HDL-30-9) e pH 12 (EAF-HDL-30-12). Notar na amostra EAF-HDL-30-12 a presença de picos típicos da calcita

*e-mail: monalizamaia@yahoo.com.br

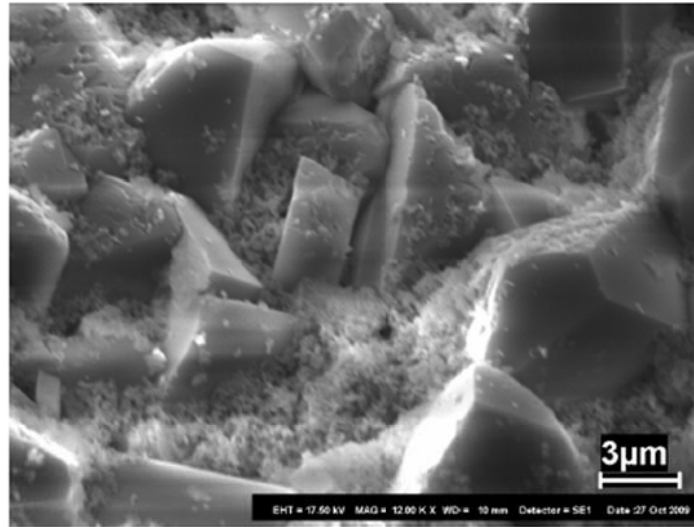


Figura 3S. Imagem de MEV do composto EAF-HDL-30-12 sintetizado a 30 °C em pH 12. Notar os romboedros de calcita envolvidos em cristaltos de HDL.

Tabela 1S. Comparação entre os dados de distância interplanar d_{hkl} (Å) dos HDLs EAF-HDL-30-9 e EAF-HDL-30-12, EAF-HDL-45-9 e EAF-HDL-45-12, obtidos dos difratogramas de raios X, e os dados de HDLs de sistemas similares produzidos por Ross e Kodama²² e Myata²³

EAF-HDL 30-9	EAF-HD 30-12	HDL-CO ₃ ²²	EAF-HDL 45-9	EAF-HDL 45-12	HDL-CI ²³
7,73	7,91	7,69	7,81	7,98	7,98
3,88	3,96	3,88	3,91	3,99	3,98
					2,65
2,61	2,62	2,58	2,61	2,62	2,61
2,34	2,37	2,33		2,36	
					2,29
					2,02
	1,91	1,96			1,99
		1,75			
		1,65			
1,53	1,54	1,53	1,53	1,54	1,53
1,50	1,51	1,50	1,50	1,51	1,51
1,42	1,43		1,43	1,44	
			1,32	1,33	1,32
					1,28

ANEXO B - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO 2º ARTIGO.

REF.: 887/12

Prof. Rebelo, Monaliza,

Obrigado por submeter seu manuscrito "CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO" para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO DE REFERÊNCIA é: 887/12.

Por favor, guarde e use sempre este número para tratar de qualquer assunto sobre seu manuscrito. Seu trabalho será apreciado o mais breve possível e entraremos em contato tão logo tenhamos o resultado da análise.

Em qualquer momento, você pode checar o status de seu manuscrito no site da QN (quimicanova.sbq.org.br). Em caso de dúvidas, entre em contato com a Gerente Editorial no e-mail sbqedit@iq.usp.br.

Agradecemos o seu interesse pela QN.

Atenciosamente,

Pricila Gil

SBQ - gerente editorial

Caixa Postal: 26037

05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299

Fax.: +55.11.38143602

web: <http://quimicanova.sbq.org.br>

e-mail : sbqedit@sbq.org.br

ANEXO C - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO 3º ARTIGO.

REF.: tmp tmp_11011

Prezado Prof. Rebelo, Monaliza

Obrigado por submeter seu manuscrito "APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COMO CATALISADOR NA CONVERSÃO ENTRE OS TERPENOS DE CONOBEA SCOPARIOIDES DA REGIÃO AMAZÔNICA" para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO TEMPORÁRIO é: tmp_11011 tmp.

Assim que o seu arquivo PDF for verificado, o seu manuscrito será inserido no sistema, e você receberá um outro e-mail com o NÚMERO DE REFERÊNCIA, confirmando assim a submissão.

Caso você tenha alguma outra dúvida a respeito desta submissão, por favor, entre em contato com a Gerente Editorial da QN no e-mail: sbqedit@iq.usp.br.

Atenciosamente,

Pricila Gil
SBQ - gerente editorial
Caixa Postal: 26037
05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299
Fax.: +55.11.38143602
web: <http://quimicanova.s bq.org.br>
e-mail : sbqedit@sbq.org.br



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MONALIZA MAIA RABELO

A banca examinadora da tese de doutorado de **MONALIZA MAIA RABELO** intitulada “**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SÍLICA GEL À BASE DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO, COM ÊNFASE NA APLICAÇÃO DO HDL NA CATÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL DE *CONOBEA SCOPARIOIDES* NA REGIÃO AMAZÔNICA**” composta pelos Professores Doutores José Augusto Martins Corrêa (Orientador-UFPA), Sibebe Berenice Castelã Pergher (UFRN), José Manuel Rivas Mercury (IFMA), Geraldo Narciso Rocha Filho (UFPA) e Rômulo Simões Angélica (UFPA), após a apresentação oral e arguição do candidato, emite o seguinte parecer:

A candidata apresentou interessante contribuição ao conhecimento sobre caracterização e síntese de hidróxidos duplos lamelares, usando como material de partida escórias de alto forno. A apresentação oral foi clara, e o documento apresentado na forma de três artigos, sendo um aceito e dois submetidos, todos em periódicos nacionais. Na arguição a candidato defendeu sua tese e respondeu as várias questões gerais e específicas apresentadas com bastante segurança. As principais recomendações da banca estão relacionadas à possibilidade de modificação e/ou aprimoramento dos artigos que ainda estão em submissão:

No segundo artigo, melhorar a redação, evitando repetições de texto e discutindo melhor os resultados, incluindo a possível caracterização do aerossol.

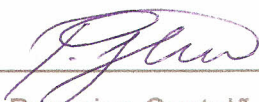
O terceiro artigo foi o que apresentou maior discussão, por não estar claro o papel do HDL. Porém a banca considera que a proposta de utilização do HDL sintetizado como catalisador é bastante promissora. No entanto, recomenda-se melhor discussão dos dados, incluindo: incluir a composição química do timol, assim como apresentar as reações e explicar os mecanismos de conversão/rendimento. Há também a sugestão de usar o HDL calcinado e a própria possibilidade de publicação em revista internacional.

Com base no exposto, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 3 de dezembro de 2012.



Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (ORIENTADOR-UFPA)



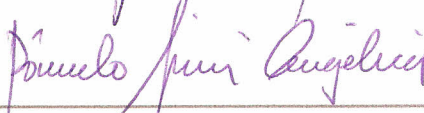
Prof.^a Dr.^a Sibebe Berenice Castela Pergher (MEMBRO-UFRN)



Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury (MEMBRO-IFMA)



Prof. Dr. Geraldo Narciso Rocha Filho (MEMBRO-UFPA)



Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (MEMBRO-UFPA)