



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA**

MARCUS VENICIO DA SILVA FERNANDES

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMODINÂMICA  
DE DIMETILSULFÓXIDO INTERCALADO NAS  
ESTRUTURAS DE CAULINS DO  
NORDESTE BRASILEIRO**

Fortaleza – CE  
2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCUS VENICIO DA SILVA FERNANDES

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE  
DIMETILSULFÓXIDO INTERCALADO NAS ESTRUTURAS DE  
CAULINS DO NORDESTE BRASILEIRO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva.

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton Rodrigues Tabosa CRB-3/888

F41a                      Fernandes, Marcus Venício da Silva

Avaliação da estabilidade termodinâmica de dimetilsulfóxido  
intercalado nas estruturas de caulins do Nordeste brasileiro [manuscrito] /  
Marcus Venício da Silva Fernandes  
72 f., il. color., enc.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007  
Orientador: Lindomar Roberto Damasceno da Silva  
Área de concentração: Química Inorgânica

1. Intercalação 2. DMSO 3. OZAWA 4. Energia 5. Caulinita I. Silva,  
Lindomar Roberto Damasceno da II. Universidade Federal do Ceará –  
Mestrado em Química Inorgânica III. Título

CDD 546

Ao meu filhão Victor Augusto,  
À Débora por ter me presenteado com o  
Victor,  
À minha mãe Neuma,  
Ao meu pai Manoel,  
À Rosa, esposa do meu pai,  
Ao meu maninho Ramon,  
À minha maninha Francineide,  
Ao meu cunhado Bibi,  
Ao meu sobrinho Emanuel.

Dedico este trabalho com todo amor e  
carinho.

## AGRADECIMENTOS

- ? A Deus, pela minha vida e pela a oportunidade constante de nela evoluir.
- ? Ao meu orientador, Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva, pela confiança, bom humor, paciência e ensinamentos prestados no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.
- ? Ao Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes, pelo seu constante comprometimento com o programa de pós-graduação em Química Inorgânica e demonstrando sempre disposição para ajudar.
- ? Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela disponibilidade das análises de difração, que tiveram papel relevante neste trabalho.
- ? Aos Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos, Prof. Dr. Antoninho Valentini e Profa. Dra. Elisane Longhinotti, pelas contribuições valiosas dadas para o desenvolvimento deste trabalho.
- ? À minha amigona Sarah, pela ajuda incondicional prestada.
- ? Aos meus amigos componentes do Laboratório de Físico-Química de Minerais e Catálise: Adonay, Cícero, Jardel, Giseli, Gerson Jr. e Wellington.
- ? À Tereza do Laboratório de Análise Térmica por sua presteza e auxílio, nas análises de TG e DSC.
- ? Aos amigos do laboratório de raios-X: Erandir, Ângela e, em especial à Vana, pelas análises de raios-X.
- ? Aos amigos do Laboratório de Polímeros que por tantas vezes socorreram-se por meio de “empréstimos” de reagentes e dos mais valiosos auxílios: Júnior, Neto e Dráulio.
- ? Aos meus amigos Eduardo, Mário, Dedé e Daniel, pelos momentos de descontração e entretenimento, que sem dúvida foram valiosos.
- ? A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.
- ? À CAPES, pelo apoio financeiro dado com a bolsa de auxílio.

## RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia de síntese e caracterização de caulins modificados quimicamente, partindo de caulins naturais da região nordeste do Brasil. Os caulins foram modificados através de procedimentos de remoção da matéria orgânica, obtenção de forma sódica, obtenção de forma amoniacal, obtenção da forma ácida e intercalação com dimetilsulfóxido. Para caracterização dos caulins obtidos após toda a modificação, foram realizadas técnicas de difração de raios – X (DRX), análise química (absorção atômica), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). Os resultados obtidos através da análise química e de difração de raios – X confirmaram que a composição dos caulins era basicamente caulinita e algumas impurezas, tais como, a Mica presente como argilomineral agregado no caulim cinza. Através dos resultados obtidos de capacidade de troca catiônica (CTC), foi possível avaliar e adaptar as metodologias para a obtenção de melhores resultados. A avaliação da estabilidade termodinâmica do dimetilsulfóxido intercalado nas estruturas dos caulins foi realizada através de termogravimetria, tendo como base o método de Ozawa, onde a partir das curvas TG nas razões de aquecimento 2, 5, 7 e 10°C.min<sup>-1</sup>, obteve-se o gráfico da razão de aquecimento pelo recíproco da temperatura, depois realizou-se regressão linear, em seguida obteve-se o coeficiente angular(B), que quando substituído na expressão:  $E = -18,2045.B$ , obtém-se a energia de ativação, sendo esta um parâmetro termodinâmico fundamental na avaliação da estabilidade. O dimetilsulfóxido intercalado na estrutura do caulim branco demonstrou valores mais expressivos de energia de ativação (Ea) em relação ao intercalado no caulim cinza, denotando assim uma maior estabilidade termodinâmica, podendo dessa forma ser considerado um melhor material de partida na obtenção de adsorventes de maior eficiência.

Palavras-chave: Caulins, Intercalado, Dimetilsulfóxido, Estabilidade Termodinâmica.

## ABSTRACT

The present work presents the development of a synthesis methodology and characterization of kaolins modified chemically, leaving of natural kaolins of the northeast area of Brazil. The kaolins were modified through procedures of removal organic matter, obtaining in a sodic way, obtaining of form amoniacal, obtaining in the acid way and collation with dimethylsulfoxide. For characterization of the kaolins obtained after all the modification, techniques of X-Ray diffraction (DRX), chemical analysis (atomic absorption), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared absorption spectroscopy (FT-IR). The results obtained through the chemical analysis and of X-Ray diffraction confirmed that the composition of the kaolins was basically kaolinite and some sludges, such as, present Mica as clay mineral joined in the gray kaolin. Through the obtained results of capacity of change cationic (CTC), it was possible to evaluate and to adapt the methodologies for the obtaining of better results. The evaluation of the thermodynamic stability of the dimethylsulfoxide inserted in the structures of the kaolins it was accomplished through thermogravimetry, tends as base the method of Ozawa, where starting from the curves TG in the reasons of heating 2, 5, 7 and 10oC.min<sup>-1</sup>, it was obtained the graph of the heating reason by the reciprocal of the temperature, later he/she took place lineal regression, soon after it was obtained the coefficient angular(B), that when substituted in the expression:  $\ln E = -18,2045.B$ , it is obtained the activation energy, being this a fundamental thermodynamic parameter in the evaluation of the stability. The dimethylsulfoxide inserted in the structure of the white kaolin it demonstrated more expressive values of activation energy (Ea) in relation to the inserted in the gray kaolin, denoting like this a larger thermodynamic stability, being able to in that way a better departure material to be considered in the obtaining of adsorventes of larger efficiency.

Keywords: Kaolins, Intercalated, Dimethylsulfoxide, Stability Thermodynamics.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Modelo Estrutural da Caulinita .....	18
FIGURA 2 – Formação de dipolo na molécula de DMSO.....	21
FIGURA 3 – Reator de teflon-alumínio utilizado na funcionalização com DMSO: A) componentes; B) componentes na posição para fechar; C) fechado .....	35
FIGURA 4 – Potencial Isoeletrônico (PIE) para caulim branco .....	40
FIGURA 5 – Potencial Isoeletrônico (PIE) para caulim cinza .....	41
FIGURA 6 – Potencial de carga zero do caulim branco natural .....	42
FIGURA 7 – Potencial de carga zero do caulim cinza natural .....	43
FIGURA 8 – Curva do Padrão para o Sódio .....	44
FIGURA 9 – Curva do Padrão para o Potássio .....	45
FIGURA 10 – Difrátogramas do caulim branco: A) ácido e B) ácido/DMSO .....	47
FIGURA 11 – Difrátogramas do caulim branco: A) natural/DMSO e B) ácido/DMSO.....	48
FIGURA 12 – Difrátogramas do caulim cinza: A) ácido e B) ácido/DMSO .....	49
FIGURA 13 – Difrátogramas do caulim cinza: A) natural/DMSO e B) ácido/DMSO.....	49
FIGURA 14 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim branco natural / DMSO .....	50
FIGURA 15 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim branco: ácido / DMSO.....	51
FIGURA 16 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim cinza: natural / DMSO .....	51
FIGURA 17 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim cinza: ácido / DMSO.....	52
FIGURA 18 – Calorimetria exploratória diferencial do caulim branco natural / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio .....	53
FIGURA 19 – Calorimetria exploratória diferencial da forma modificada caulim branco ácido / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio .....	53

FIGURA 20 – Calorimetria exploratória diferencial do caulim cinza natural / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio .....	54
FIGURA 21 – Calorimetria exploratória diferencial da forma modificada caulim cinza ácido / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de Nitrogênio .....	56
FIGURA 22 – Curvas termogravimétricas do caulim branco natural / DMSO a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min <sup>-1</sup> ; B) 5 C.min <sup>-1</sup> ; C) 7 C.min <sup>-1</sup> e D) 10 C.min <sup>-1</sup> .....	56
FIGURA 23 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco natural / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 93%; B) 94%; C) 95%; D) 96%; E) 97% e F) 98%.....	58
FIGURA 24 – Curvas termogravimétricas do caulim branco ácido / DMSO a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min <sup>-1</sup> ; B) 5 C.min <sup>-1</sup> ; C) 7 C.min <sup>-1</sup> e D) 10 C.min <sup>-1</sup> .....	58
FIGURA 25 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco ácido / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 92%; B) 93%; C) 94%; D) 95%; E) 96% e F) 97%. .....	59
FIGURA 26 – Curvas termogravimétricas do caulim cinza natural / DMSO a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min <sup>-1</sup> ; B) 5 C.min <sup>-1</sup> ; C) 7 C.min <sup>-1</sup> e D) 10 C.min <sup>-1</sup> .....	59
FIGURA 27 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza natural / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 91%; B) 92%; C) 93%; D) 94%; E) 95% e F) 96%.....	60
FIGURA 28 – Curvas termogravimétricas do caulim cinza ácido / DMSO a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min <sup>-1</sup> ; B) 5 C.min <sup>-1</sup> ; C) 7 C.min <sup>-1</sup> e D) 10 C.min <sup>-1</sup> .....	61
FIGURA 29 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza ácido / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 93%; B) 94%; C) 95%; D) 96%; E) 97% e F) 98% .....	61

FIGURA 30 – Espectros de absorção na região do infravermelho para: A) caulim branco / natural; B) caulim branco / ácido; C) caulim cinza / natural e D) caulim cinza / ácido .....	63
FIGURA 31 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim branco: A) ácido/DMSO e B) natural/DMSO .....	65
FIGURA 32 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim branco: A) ácido/DMSO e B) ácido .....	65
FIGURA 33 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim cinza: A) ácido/DMSO e B) natural/DMSO .....	67
FIGURA 34 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim cinza: A) ácido/DMSO e B) ácido.....	67

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Porcentagens (%) das espécies químicas e de perda ao fogo presente no caulim branco.....	38
TABELA 2 – Porcentagens (%) das espécies químicas e de perda ao fogo presente no caulim cinza .....	39
TABELA 3 – Resultados da CTC – Método KCl mol.L <sup>-1</sup> e HCl 0,05 mol.L <sup>-1</sup> .....	44
TABELA 4 – C.T.C. Total – Análise Kjeldahl.....	45
TABELA 5 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco natural / DMSO .....	57
TABELA 6 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco ácido / DMSO .....	59
TABELA 7 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza natural / DMSO .....	60
TABELA 8 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza ácido / DMSO .....	62
TABELA 9 – Bandas características de absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância da caulinita e as mesmas atribuídas por diferentes autores.....	64
TABELA 10 – Bandas características de absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância da caulinita e do CBH / DMSO e as mesmas atribuídas por Vempati .....	66
TABELA 11 – Bandas características de absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância na caulinita e do CCH / DMSO e as mesmas atribuídas por Vempati .....	68

## LISTA DE SIGLAS E DE ABREVIATURAS

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

UFC – Universidade Federal do Ceará

TG – Termogravimetria

IV – Infravermelho

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

EDTA – Ácido Etilenodiaminotetraacético

DRX – Difração de Raios – X

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

DMSO – Dimetilsulfóxido

CB – Caulim Branco

CBNa – Caulim Branco Sódico

CBH – Caulim Branco Ácido

CBHDMSO – Caulim Branco Ácido Dimetilsulfóxido

CC – Caulim Cinza

CCNa – Caulim Cinza Sódico

CCH – Caulim Cinza Ácido

CCHDMSO – Caulim Cinza Ácido Dimetilsulfóxido

RMO – Removido Matéria Orgânica

CTC – Capacidade de Troca Catiônica



2.1.4. CAULINS MODIFICADOS – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO .....	33
2.1.4.1. REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA .....	33
2.1.4.2. OBTENÇÃO DA FORMA HOMOIÔNICA OU SÓDICA .....	34
2.1.4.3. OBTENÇÃO DA FORMA AMONIACAL.....	34
2.1.4.4. OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA.....	34
2.1.4.5. FUNCIONALIZAÇÃO COM DIMETILSULFÓXIDO .....	34
2.1.4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	35
2.1.4.7. ANÁLISE TÉRMICA .....	36
2.1.4.8. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO (Ea).....	36
2.1.4.9. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	37
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CAULINS NATURAIS .....	37
2.2.1.1. ANÁLISE QUÍMICA .....	37
2.2.1.2. POTENCIAL DE CARGA ZERO .....	39
2.2.1.3. CTC – CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS .....	43
2.2.1.4. ANÁLISE DE KJELDAHL – C.T.C. TOTAL .....	45
2.2.2. CAULINS MODIFICADOS – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	46
2.2.2.1. REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA .....	46
2.2.2.2. OBTENÇÃO DA FORMA HOMOIÔNICA OU SÓDICA .....	46
2.2.2.3. OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA.....	46
2.2.2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS ARGILAS MODIFICADAS.....	47
2.3. CONCLUSÕES.....	69
2.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

## **OBJETIVOS**

Considerando-se as propriedades físicas e químicas naturais do caulim como sendo adequadas para procedimentos de modificação, tem-se como objetivo remover a matéria orgânica, realizar troca iônica com sódio, em seguida obter a forma amoniacal, a forma ácida e posteriormente intercalar com dimetilsulfóxido (DMSO).

Sendo o caulim uma argila de características adsorventes comprovadas em estudos anteriores, pretende-se realizar caracterizações químicas dos caulins naturais através de análise química; obtenção da CTC, potencial de carga zero e após a modificação, caracterizações físicas com difração de raios-X, análise térmica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Diante da necessidade da obtenção de materiais adsorventes mais estáveis, o presente trabalho de pesquisa também tem como objetivo avaliar a estabilidade termodinâmica do dimetilsulfóxido intercalado nas estruturas dos caulins modificados, através da termodecomposição, utilizando para tal o método de Ozawa.



## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

### 1.1. ARGILAS

#### 1.1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

De uma maneira geral, argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve intumescência quando misturado com uma quantidade limitada de água. Existe uma classificação internacional dos argilominerais, recomendada pela “Association International pour Étude des Argiles”, com uma subdivisão para os argilominerais cristalinos, identificados experimentalmente por difração de raios-X. Essa subdivisão ocorre em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa [1].

As argilas são classificadas como materiais filossilicatos, ou seja, materiais constituídos por sobreposição de folhas ou lamelas, podendo possuir em seu espaço interlamelar uma variedade de cátions trocáveis e dependendo do tipo de argila podem torná-la um bom adsorvente, ou uma boa matéria prima para síntese de adsorventes específicos, como por exemplo, as zeólitas.

A literatura indica que a capacidade de adsorção das argilas poderia ser melhorada depois de modificações específicas. Os processos de adsorção são de grande importância na remoção de poluentes e mais recentemente para separação de gases [2]

A habilidade para modificar minerais de argila através de inserção de espécies inorgânicas ou orgânicas na região de interlamelar abre uma gama de usos potenciais para estes materiais [3].

A caulinita é interessante como um mineral precursor devido a sua estrutura de camadas assimétrica com tetraedros de  $\text{SiO}_6$  de um lado e grupos de octaedros de alumínio de outro. Esta assimetria cria dipolos superpostos dentro da estrutura lamelar, resultando em uma grande energia aderente. Por conseguinte, a intercalação da caulinita com sais ou moléculas orgânicas polares tem sido relatada pela literatura [4].

### 1.1.2. CLASSIFICAÇÃO EM RELAÇÃO A GÊNESE

As argilas se classificam em duas categorias: Argilas Residuais ou Primárias e Argilas Sedimentares ou Secundárias. As primeiras são formadas no mesmo local da rocha mãe e têm sido pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, quando em contato com uma quantidade limitada de água apresentam pouca intumescência, porém de grande pureza, sendo o caulim uma das argilas deste tipo [5].

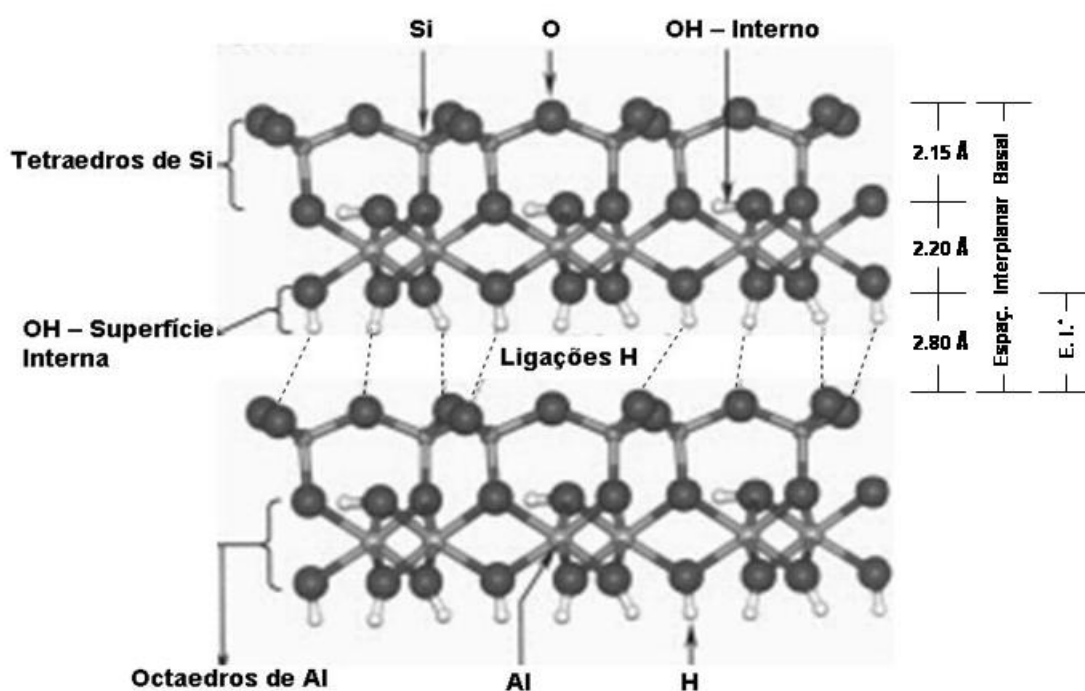
Argilas sedimentares ou secundárias são as que têm sido transportadas para mais longe da rocha mãe pela água, pelo vento e incluindo ainda o degelo. A água especialmente tritura a argila em partículas de diferentes tamanhos, fazendo com que as mais pesadas se depositem primeiro, as outras vão depositando de acordo com seu peso pelo decorrer do caminho, sendo que as mais leves se depositam onde a água pára. As secundárias são mais finas e plásticas que as primárias, podendo, no entanto conter impurezas ao se misturarem com outras matérias orgânicas [5].

### 1.1.3. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E QUÍMICAS

A estrutura da caulinita é organizada em empilhamento 1:1, que consiste em unidades tetraédricas de silício ( $\text{SiO}_4$ ) empilhadas junto com unidades octaédricas do alumínio ( $\text{AlO}_6$ ) [6, 7]. Na caulinita, as folhas de unidades tetraédricas do silício compartilham de um plano comum do oxigênio com a superfície octaédrica do alumínio. As camadas são mantidas juntas por um vértice em comum através de ligações hidrogênio entre os oxigênios dos tetraedros e as hidroxilas dos octaedros de alumínio (conforme representado na Figura 1) [8, 9].

A capacidade de troca catiônica (CTC), isto é, o quantitativo máximo de cátions que um mineral argiloso pode permutar, exprime-se em meq/100g (milequivalentes por cem gramas) e varia com o mineral argiloso ou argila. Os caulins são os materiais com menores CTC, cujos valores variam com o grau de ordem-desordem estrutural da caulinita e com a presença de impurezas minerais ou não minerais associadas [10, 11].

Uma das características muito interessantes desse tipo de argilomineral é o estudo da ocorrência de reações químicas no seu espaço interlamelar, que consiste no fato de as propriedades desse espaço (por exemplo: dimensões) poderem ser modificadas, quer seja pela troca de cátions, quer seja pela análise da quantidade de moléculas de água presentes no espaço entre as lamelas [12].



**E.I.: Espaçamento Interlamelar**

FIGURA 1 – Modelo Estrutural da Caulinita de acordo com Deng [13].

Essas espécies apresentam propriedades físico-químicas muito apreciáveis como capacidade de troca de cátions de 3 a 150 meq/100g, baixa granulométrica, forma lamelar ou tubular-fibrilar, boa homogeneidade, fácil dispersão em água, e uma grande faixa de valores de área específica, de 5m<sup>2</sup>/g para caulins até 200m<sup>2</sup>/g para a montmorilonita [12].

A neutralização das cargas residuais foi explicada por Pauling. A “valência positiva” do cátion é considerada como estando igualmente dividida entre os ânions coordenados; assim, dividindo-se a valência do cátion para satisfazer, parcialmente,

a valência de cada cátion coordenado. De outro lado, a soma das contribuições dos cátions vizinhos circundantes é igual à valência do ânion [12].

Entende-se por troca iônica o processo pelo qual íons retidos na superfície de uma fase sólida, são permutados com quantidades equivalentes de íons em solução numa fase líquida, ou pertencentes à outra fase sólida em contacto com a primeira. A retenção de íons sob a forma permutável explica-se essencialmente por adsorção eletrostática. Numa solução coloidal os íons de troca ( $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+$ ) envolvem cada partícula coloidal até maior ou menor distância da superfície desta, chama-se camada dupla difusa ao conjunto formado pelas cargas da superfície da partícula coloidal e pelos íons de troca, cuja concentração diminui consoante à distância à superfície das partículas [10, 12].

Uma parte substancial da argila do solo e as substâncias húmicas propriamente ditas estão no estado coloidal. Os minerais de argila e os colóides húmicos são eletronegativos, mas em determinadas condições podem desenvolver um certo número de cargas positivas, sendo sempre a carga efetiva destes colóides negativa, pois há predominância de cargas negativas [10].

Muitos solos desenvolvem cargas de um e outro tipo, o que é evidenciado pela propriedade do complexo coloidal absorver cátions, para o que é necessária a existência de cargas negativas. De modo geral, quando o pH aumenta, aumentam as cargas negativas e diminuem as cargas positivas do complexo coloidal do solo, verificando-se o contrário quando o pH diminui [10].

A adsorção catiônica nos minerais de argila deve-se principalmente a existência de cargas negativas intrínsecas ou permanentes, resultantes de substituições isomórficas, ou seja, da substituição de um "corpo" por outro de igual constituição química e com forma cristalina análoga. De um modo geral pode dizer-se que a capacidade de troca catiônica dos minerais de argila é independente do pH enquanto este for inferior a 5. A partir de pH 6, aumentam as cargas negativas dependentes do pH, de modo que a capacidade de troca catiônica cresce progressivamente, atingindo o máximo para pH à volta de 10 [10, 12].

Existem vários métodos para determinação da CTC de uma argila, mas além do valor da CTC interessará também identificar e quantificar os cátions adsorvidos na argila a que globalmente corresponde o valor da CTC. A maioria dos métodos conhecida para determinação da CTC consiste na saturação da argila com um cátion adequado seguindo-se a determinação analítica da quantidade fixada desse cátion. O método mais empregado para determinação da CTC total envolve a saturação da argila com  $\text{NH}_4^+$  por tratamento com solução saturada de acetato de amônio [10].

## 1.2. CARACTERÍSTICAS DO DIMETILSULFÓXIDO (DMSO)

O DMSO é um composto químico orgânico polar, líquido incolor de fórmula molecular  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ , massa molar de  $78,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ponto de fusão de  $18,5^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição de  $189^\circ\text{C}$ , densidade  $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ), elevada capacidade higroscópica decorrente da sua intensa afinidade pelo hidrogênio, formando interações mais fortes que às formadas entre moléculas de água. Isso faz com que o DMSO puro passe rapidamente para a concentração entre 66-67% se for deixado exposto ao ar ambiente, razão porque deve ser mantido em frasco hermeticamente fechado.

### 1.2.1. INCORPORAÇÃO DO DMSO ATRAVÉS DO FENÔMENO DA INTERCALAÇÃO

O caulim possui muitas propriedades que podem ser alteradas e melhoradas através de procedimentos físico-químicos, como por exemplo, a intercalação, que se refere a um fenômeno de incorporação química de uma espécie estranha (molécula polar ou íon) entre as camadas de uma substância cristalina, provocando um afastamento ou separação das camadas ou lamelas, formando assim complexo interlamelar. Sendo este processo considerado reversível, podendo envolver: troca iônica entre as camadas, adsorção de moléculas polares através de interação íon-dipolo ou ligações hidrogênio [14, 8].

Compostos capazes de formar fortes ligações do tipo dipolo com as camadas de silicato da caulinita, como por exemplo, dimetilsulfóxido (DMSO), podem ser utilizados como agente intercalante.

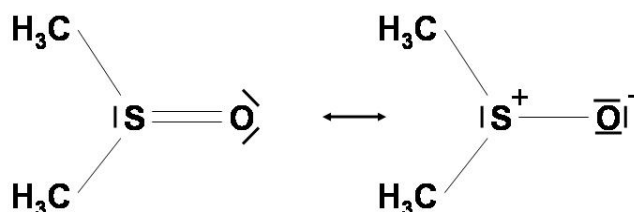


FIGURA 2 – Formação de dipolo na molécula de DMSO [15].

Quanto maior for o índice de cristalinidade da caulinita, ou seja, quanto mais perfeito for o cristal de caulinita, mais o fenômeno da intercalação é favorecido, aumentando assim o grau de intercalação.

O grau de intercalação (expansão estrutural) pode ser quantitativamente medido, através da técnica de difração de raios-X (DRX), considerando que:

$$\% \text{ Expansão} = \left\{ \frac{I(001)_{\text{complexo}}}{I(001)_{\text{complexo}} + I(001)_{\text{caulinita}}} \right\} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $I(001)_{\text{caulinita}}$  e  $I(001)_{\text{complexo}}$  são as intensidades dos picos relacionados ao plano basal 001 da caulinita não-intercalada e intercalada, respectivamente [15].

### 1.3. MÉTODO DE OZAWA PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $E_a$ ) ATRAVÉS DE PROCESSOS TERMODEGRADATIVOS

Dentre inúmeras técnicas, a termogravimetria é a que apresenta um maior número de variáveis, devido a natureza dinâmica da variação de massa da amostra [8]. A forma com que a decomposição de um sólido acontece é complexa, podendo ser descrita através de um modelo. Existem vários modelos que podem representar as transformações de sólidos baseados em diferenciadas idéias teóricas ou empíricas [16].

O método de Ozawa é bem relatado em estudos anteriores, para obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) através da análise não-isotérmica de processos termodegradativos utilizando modelos e considerações matemáticas [17-26], que nesse trabalho são apresentados em parte.

$$\alpha = (m_0 - m) / (m_0 - m_f) \quad (2)$$

Onde  $\alpha$  é o grau de avanço da reação,  $m_0$  é a massa inicial,  $m$  é uma massa intermediária e  $m_f$  é a massa final.

$$\alpha = dT / dt, \quad dt = dT / \alpha \quad (3)$$

Onde  $\alpha$  é razão de aquecimento.

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Equação de Arrhenius.

$$-dm / dt = Km^n \quad (5)$$

Substituindo na equação (5) a (4), temos:

$$-dm / dt = Ae^{-E_a/RT} m^n \quad (6)$$

Desenvolvendo (1) para  $m$  e substituindo em (6):

$$[(m_0 - m_f)d\alpha] / [-d(m_0 - m_f) + m_0]^\alpha = Ae^{-E_a/RT} dt \quad (7)$$

Aplicando (3) em (7):

$$[(m_0 - m_f)d\alpha] / [-\alpha(m_0 - m_f) + m_0]^\alpha = (Ae^{-E_a/RT} dT) / \alpha \quad (8)$$

Equação fundamental, que através de derivação ou integração pode obter-se diversos métodos para cinética.

O método de Ozawa estabelece que ( $w$ ) é a fração de massa residual do reagente, e que é expressa como função quantitativa  $w = f(x)$ , onde  $x$  varia de acordo com a equação cinética ordinária, conforme determina Ozawa [27].

Se  $m = w$  na (6):

$$-dw / dt = A \exp(-E/RT) w^n \quad (9)$$

$w = f(x)$  na (9):

$$-dx / dt = A \exp (-? E/RT) g(x) \quad (10)$$

Após integrações, aproximações e desenvolvimentos, temos:

$$? E = -18,2045.B \quad (11)$$

Onde  $? E$  é a energia de ativação e  $B$  é o coeficiente angular.



#### 1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. de Aguiar, M.R.M.P. e Novaes, A.C., *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*, Química Nova, (2002), **25**: p. 1145-1154.
2. Volzone, C. e Ortiga, J., *Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition*, Applied Clay Science, (2006), **32**: p. 87-93.
3. Kelleher, B.P., Sutton, D., e O'Dwyer, T.F., *The Effect of Kaolinite Intercalation on the Structural Arrangements of N-Methylformamide and 1-Methyl-2-pyrrolidone*, Journal of Colloid and Interface Science, (2002), **255**: p. 219-224.
4. Letaief, S., Elbokl, T. A. e Detellier, C., *Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate*, Journal of Colloid and Interface Science, (2006).
5. Clark, K., *The Potter's Manual*. (1992), London: Quarto Publishing Limited. p.
6. Elbokl, T.A. e Detellie, C., *Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite*, Journal of Physics and Chemistry of Solid, (2006), **67**: p. 950-955.
7. Hu, Y. e Liu, X., *Chemical composition and surface property of kaolins*, Minerals Engineering, (2003), **16**: p. 1279-1284.
8. Lopes, P.C., Dias, F.A., e da Silva, L.R.D., *Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide*, Materials Letters, (2003), **57**(22-23): p. 3397-3401.
9. Murakamia, J., Itagakia, T. e Kurodaa, K., *Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediols*, Solid State Ionics, (2004), **172**: p. 279–282.
10. Gomes, C.F., *Argilas - O que são e para que servem*. (1986), Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian,. p.
11. Miranda-Trevino, J.C. e Coles, C.A., *Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH*, Applied Clay Science, (2003), **23**: p. 133–139.
12. Santos, P.S., *Ciência e tecnologia das Argilas*. 2a. ed. Vol. 1. (1983), São Paulo: Edgar Blucher. p.

13. Deng, Y., White, G.N., e Dixon, J.B., *Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite*, Journal of Colloid and Interface Science, (2002), **250**: p. 379-393.
14. Falcão, G.F. e de Paiva, P.R.P. *Modificação Química do Caulim pelo método de intercalação*. anais XII jic. 2004. Niterói: CETEM.
15. Monte, M.B.M., de Paiva, P.R.P. e Trigueiro, F.E., *Técnicas alternativas para modificação do caulim*. Rochas e minerais industriais. Vol. 8. (2003), Rio de Janeiro: CETEM / MCT. p.
16. Lopes, P.C., *Expansão da estrutura de um caulim através da intercalação de dimetilsulfóxido para a pilarização com tetracloreto de zircônio: Estudo cinético de termodecomposição e acidez*. (2000), Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
17. Brown, M.E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O., Li, C.-R., Tong, B., Tang, B. Roduit, J. e Malek, T., *Computational aspects of kinetic analysis. Part A. The ICTAC kinetics project—data, methods and results*, Thermochim. Acta, (2000), **355**: p. 125–143.
18. Burnham, A.K., *Computational aspects of kinetic analysis. Part D. The ICTAC kinetics project—multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods*, Thermochim. Acta, (2000), **355**: p. 165–170.
19. Guinesi, L.S., et al., *Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures*, Thermochimica Acta, (2006), **447**: p. 190-196.
20. Hamciuc, C., Vlad-Bubulac, T., Petreus, O. e Lisa, G., *Kinetics of thermal degradation in non-isothermal conditions of some phosphorus-containing polyesters and polyesterimides*, European Polymer Journal, (2007).
21. Li, J., Zhou, C., Wang, G., Tao, Y., Liu, Q. e Li, Y., *Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene*, Polymer Testing, (2002), **21**: p. 583–589.
22. Lu, X.L., Zhu, Q. e Meng, Y.Z., *Kinetic analysis of thermal decomposition of poly(propylene carbonate)*, Polymer Degradation and Stability, (2005), **89**: p. 282-288.

23. Ma, H., Songa, J., Xiao, H., Hu, R., Wang, H., Jin, P. e Wang, Y., *Non-isothermal kinetics of the dehydration reaction of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one rubidium and cesium complexes*, Journal of Hazardous Materials, (2006), **A128**: p. 116–121.
24. Maciejewski, M., *Computational aspects of kinetic analysis. Part B. The ICTAC Kinetics Project—the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield*, Thermochim. Acta, (2000), **355**: p. 145–154.
25. Roduit, B., *Computational aspects of kinetic analysis. Part E. The ICTAC Kinetics Project—numerical techniques and kinetics of solid state processes*, Thermochim. Acta, (2000), **355**: p. 171–180.
26. Vyazovkin, S., *Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project—the light at the end of the tunnel?*, Thermochim. Acta, (2000), **355**: p. 155–163.
27. Ozawa, T., *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bull Chemical Society. Vol. 38. (1965), Japão. p. 91-1881.

## CAPÍTULO II – CAULINS MODIFICADOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

### 2.1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 2.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O caulim branco foi fornecido pela mineradora CAULISA S/A (Campina Grande-PB), e outro cinza originário do estado do Piauí. As argilas foram secas em estufa a 90°C durante 24 horas, depois foram maceradas e logo após foram peneiradas em peneira de 200 mesh (<74µm), e posteriormente armazenadas em dessecador.

#### 2.1.2. REAGENTES

Solução de NaCl 0,1mol / L e 1 mol / L; Hipoclorito de Sódio 0,1mol / L (pH = 9,5), Dimetilsulfóxido (DMSO) VETEC com  $d = 1,092 \text{ g/cm}^3$  a 25°C; Álcool Metílico SYNTH; Álcool Etilico absoluto SYNTH com teor 99,5%; Hidróxido de amônio P.A. SYNTH; Solução tampão a 2% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ . Acetato de Amônio P.A. VETEC.

#### 2.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CAULINS NATURAIS

##### 2.1.3.1. ANÁLISE QUÍMICA

O procedimento de abertura das amostras foi realizado segundo Jeffery et al [1, 2] a partir da dissolução de 0,1 g (precisão analítica) da amostra em cadinho de platina, procedeu-se à fusão alcalina equimolar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ , a 1.000 °C por 1 h, seguida de adição de HCl ( $\sim 6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e filtração. O filtrado foi volumetricamente aferido para 250,0 mL. O teor de Fe total foi quantificado por dicromatometria (titulação com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ), após tratamento da solução final com  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , para eliminar a interferência da platina. O teor de  $\text{SiO}_2$  foi

determinado gravimetricamente, a partir da fluorização do resíduo da fusão, após filtração, em cadinho de platina, sob aquecimento em banho de areia e posterior calcinação em mufla elétrica, a 1.000 °C.

Um segundo método de abertura química adaptado as amostras em questão foi usado [2], por dissolução ácida total de aproximadamente 0,1 g (precisão analítica) em béquer de teflon, adição de 15 mL de HF, 10 mL de HCl e 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrados. A mistura foi, então, aquecida até secura, seguida da adição de 5 mL de HF e 10 mL de HCl concentrados, e novamente levada à secura. O resíduo obtido foi dissolvido com 20 mL de HCl concentrado. A solução resultante foi volumetricamente aferida para 250,0 mL. A quantificação elementar de Al, Ti, Ca, Mg, Mn e Ni foi feita em Varian, modelo AA 110, no departamento de Química no setor de serviços analíticos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Sódio e potássio foram determinados em fotômetro de chama modelo CELM FC-180. A perda por calcinação (PPC) foi determinada gravimetricamente, pela diferença de massa, levando-se aproximadamente 3 g (precisão analítica) de amostra a 1.000 °C, por 1 h.

#### 2.1.3.2. UMIDADE E PERDA AO FOGO

Dois cadinhos de porcelana foram calcinados em mufla a 850°C por 30 minutos, em seguida pesados. Cerca de 100mg de caulim foi adicionados a cada cadinho e levados a estufa por 1 hora a 100°C, foram retirados e esfriaram em dessecador e depois pesados. Posteriormente o mesmo material foi levado a mufla, aquecido por 30 minutos a 850°C e foi pesado novamente.

#### 2.1.3.3. POTENCIAL DE CARGA ZERO

Potencial de Carga Zero (PCZ) é o pH no qual as concentrações superficiais de íons determinantes de potencial são iguais.

Quando uma partícula adquire uma dupla camada iônica (DCI) e se movimenta na suspensão, uma porção do líquido contido nos domínios da dupla

camada iônica fica aderida mais fortemente à partícula, aumentando seu diâmetro aparente, isto implica que ao se mover, relativamente às outras partículas em suspensão, a dupla camada se rompe em algum ponto da camada difusa, sendo esse ponto de cisalhamento chamado de potencial zeta [3].

O fluxo de partículas em suspensão é significativamente afetado pelas suas cargas eletrostáticas superficiais. É sabido que suspensões podem ser floculadas ou desfloculadas por meio do controle de cargas eletrostáticas superficiais dos pós em suspensão. Elevadas cargas superficiais (sejam positivas ou negativas) causam desfloculação. Baixas cargas superficiais (zero ou próximas de zero positivas ou negativas) causam floculação [4].

Cargas elétricas são desenvolvidas na superfície dos constituintes dos solos, que podem ser basicamente classificados em dois grupos: aqueles com cargas permanentes ( $s_p$ ) ou constantes (principalmente argilas silicatadas) e aqueles com cargas variáveis ( $s_v$ ), representados por óxidos, hidróxidos e pela matéria orgânica. Pode também ser feita uma analogia com colóides que exibem uma interface completamente polarizada, com carga constante e potencial variável com a força iônica da solução, ou uma interface reversível, apresentando carga [5].

As cargas permanentes ( $s_p$ ) estão sempre operantes, pelo menos na faixa de pH normalmente encontrada nos solos, pois são produto de substituições iônicas nas estruturas dos minerais. A caulinita (argila do tipo 1:1) também possui uma carga negativa permanente em adição à carga variável ( $s_v$ ).

O modo inicial de se controlar cargas superficiais em partículas é controlar o pH da suspensão. O conhecimento do ponto isoelétrico de cada espécie do pó em suspensão, mais o conhecimento (ou controle) do pH da suspensão permite que o controle de tais cargas seja alcançado. Cada partícula terá inicialmente uma carga superficial que é positiva, negativa ou neutra, simplesmente porque a partícula estará suspensa em água e a suspensão tem um valor de pH que está abaixo, acima ou é exatamente o ponto isoelétrico daquela partícula [6, 4].

Com base no trabalho de Dinger [4], o procedimento de medida do ponto isoelétrico (IEP) dos caulins, consistiu em pesar 2g de argila natural, colocar a massa pesada em um Becker de 500mL, posteriormente adicionou-se 200mL de

água desionizada ao Becker, em seguida colocou-se em agitação magnética por 2 horas, depois mediu-se o pH da solução inicial, colocou-se quantidades iguais de solução em onze tubos de ensaio contidos em um suporte apropriado, ajustou-se o pH em cada tubo para valores de 2 até 12, utilizando  $\text{HNO}_3$   $0,01\text{mol.L}^{-1}$  ou  $\text{KOH}$   $0,01\text{mol.L}^{-1}$  e finalmente os tubos de ensaio com os seus respectivos valores de pH foram deixados em repouso por uma noite.

#### 2.1.3.3.1. OBTENÇÃO DO pH DE ESTABILIZAÇÃO EM RELAÇÃO A CTC

O pH se relaciona diretamente com as cargas de uma argila, ou seja, com a capacidade de troca catiônica (CTC), pois quando ocorre uma diminuição das cargas positivas e aumento das cargas negativas, conseqüentemente causa aumento do pH, podendo também o contrário ser observado.

O procedimento para a obtenção do valor de estabilização do pH foi realizado no Laboratório de Físico-Química de Minerais e Catálise (LaFQMinC), que consistiu em adicionar 50mL de uma solução de  $\text{NaCl}$   $0,1\text{mol.L}^{-1}$  em um Becker de 100mL, medir o pH da solução inicial sem argila, adicionar 0,1g de argila, agitar magneticamente por 1 hora, deixar em repouso por 23 horas, medir o pH somente do sobrenadante e repetir todo o procedimento até sua estabilização.

#### 2.1.3.4. C.T.C. – DETERMINAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA – $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ (MÉTODO $\text{KCl}$ $1\text{mol.L}^{-1}$ )

O procedimento de obtenção dos valores de C.T.C. foi baseado no Manual de Métodos de Análise de Solo – EMBRAPA [7].

Foram pesadas 7,5g de caulim natural e colocados em erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 150mL de  $\text{KCl}$   $1\text{mol.L}^{-1}$ , fechou-se com parafilme e em seguida agitou-se em mesa agitadora orbital TECNAL modelo TE – 141 por 8hs em nível de agitação 8 e deixou-se em repouso por uma noite, em seguida, pipetou-se 120mL de sobrenadante, depois dividiu-se em alíquotas de 10mL e cada uma foi colocada em

erlenmeyer de 125mL, para determinação de alumínio, cálcio + magnésio e cálcio trocáveis.

#### ✍ DETERMINAÇÃO DE $Al^{3+} + H^+$ TROCÁVEIS

Foram colocadas três alíquotas de 10mL em três erlenmeyers, adicionou-se em cada erlenmeyer duas gotas de azul de bromotimol, titulou-se com NaOH  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (para caulim branco) e  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (para caulim cinza) até o ponto de viragem de amarelo claro para verde-azulado persistente e o volume de NaOH gasto foi anotado.

Obs.: A solução de NaOH  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  foi padronizada com solução padrão de biftalato de potássio  $1,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### ✍ DETERMINAÇÃO DE $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ TROCÁVEIS

Três alíquotas de 10mL foram colocadas em três erlenmeyers de 125mL, depois adicionou-se em cada erlenmeyer 1mL de coquetel tampão pH 10 e uma quantidade suficiente do indicador negro de ericromo T (previamente seco em estufa à  $80^{\circ}C$  por duas horas) e titulou-se imediatamente, com solução de EDTA  $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , até a viragem de vermelho-arroxeadado para azul puro ou esverdeado e anotou-se o volume de EDTA gasto.

Obs.: A solução de EDTA  $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  foi padronizada com solução padrão de zinco  $1,28 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### ✍ DETERMINAÇÃO DE $Ca^{2+}$ TROCÁVEL

Colocou-se 0,5mL de trietilamina a 50%, 0,5mL de KOH a 10% e uma quantidade suficiente de murexida (previamente seca em estufa à  $80^{\circ}C$  por duas horas) em três alíquotas de 10mL contidas em três erlenmeyers, e titulou-se com solução de EDTA  $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  até a viragem da cor rósea para roxa e o volume de EDTA gasto foi anotado.



### ✍ DETERMINAÇÃO DE $Mg^{2+}$ TROCÁVEL

Após a obtenção dos valores de  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  trocáveis e  $Ca^{2+}$  trocável, pode-se obter os valores de  $Mg^{2+}$  a partir do cálculo da sua diferença.

#### 2.1.3.5. DETERMINAÇÃO POR FOTOMETRIA DE CHAMA DE $Na^+$ e $K^+$ - MÉTODO HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup>

A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesse caso, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico [8-10].

Essa técnica é muito utilizada, em análises clínicas, controle de qualidade de alimentos, além de inúmeras outras aplicações, para averiguar a quantidade de íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como sódio, potássio, lítio e cálcio. Esses elementos emitem radiação eletromagnética na região do visível quando em chama de gás combustível (GLP), que opera em uma temperatura entre, 1700 e 1900°C, sendo assim a energia fornecida suficiente para excitar Na, K, Li e Ca [8, 9].

Foram pesados 2,5g de caulim e depois foram colocados em erlenmeyer de 250mL, adicionou-se ao erlenmeyer 50mL de HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e em seguida fechou-se com parafilme. Os erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora orbital TECNAL modelo TE – 141 por 8hs em nível de agitação 8, depois os erlenmeyers foram deixados em repouso durante uma noite, filtrou-se e no filtrado foram determinados sódio e potássio em Fotômetro de Chama Analiser modelo 910, diretamente ou alíquotas diluídas conforme os teores de  $Na^+$  e  $K^+$  existentes na amostra.

Obs.: Foi feita previamente às curvas dos padrões de Sódio e Potássio nas concentrações: 2,5, 5, 10, 20 e 40 ppm.

#### 2.1.3.6. C.T.C. TOTAL – ANÁLISE KJELDAHL

Colocou-se em tubo de centrifuga 0,1g de argila, adicionou-se ao tubo 20mL de solução de acetato de amônio  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (na razão 5mg de argila para cada 1mL de solução), agitou-se por 20 minutos e deixou-se em repouso por uma noite, no dia seguinte centrifugou-se a 6000rpm e descartou-se o sobrenadante cuidadosamente, em seguida repetiu-se por mais duas vezes, posteriormente lavou-se com 20mL de etanol 96% sob agitação por 20 minutos, depois se centrifugou a 6000rpm durante 20 minutos, repetiu-se por mais duas vezes, depois de centrifugada a argila foi adicionada em frascos de Kjeldahl juntamente com MgO em excesso, a amônia liberada foi retida em ácido bórico 2% e titulada com ácido sulfúrico 0,01N.

A concentração de amônia encontrada foi utilizada para determinar a capacidade total de troca iônica da argila analisada (CTC total).

#### 2.1.4. CAULINS MODIFICADOS – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

##### 2.1.4.1. REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

O procedimento de remoção de matéria orgânica do caulim foi baseado no trabalho de Lopes [11]. Adicionou-se 200mL de NaOCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em 20g de caulim e logo após colocou-se em agitação por 6 horas, seguido de centrifugação, depois se repetiu por mais duas vezes (obs.: a agitação dever ser realizada em banho-maria). Em seguida efetuou-se lavagem dos resíduos com solução tampão  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  a 2% pH = 9.5, sendo que cada lavagem consiste em adicionar 200mL do tampão, agitar por 6 horas e centrifugar, separar o sobrenadante. Repetiu-se por mais duas vezes.

Depois da última lavagem com tampão, efetuaram-se sucessivas lavagens com água desionizada (no mínimo cinco vezes). Colocou-se pra secar em

banho-maria e concluiu-se na estufa a 90°C durante 24 horas e posteriormente no dessecador e foram separadas amostras para termogravimetria.

#### 2.1.4.2. OBTENÇÃO DA FORMA HOMOIÔNICA OU SÓDICA

A massa de caulim obtida após o tratamento para remoção de matéria orgânica foi colocada em um Becker de 250mL e adicionou-se 100mL de solução de NaCl 1 mol.L<sup>-1</sup> ao Becker com caulim e deixou-se em agitação magnética por duas horas. Depois se centrifugou e foi descartado o sobrenadante.

Repetiu-se por duas vezes. Logo após foram efetuadas várias lavagens com água desionizada até obter negativo para o teste de cloreto, secou-se em vapor d'água (banho – Maria), logo após na estufa a 90°C. A massa de caulim obtida foi macerada, peneirada (200 mesh) e armazenada em dessecador.

#### 2.1.4.3. OBTENÇÃO DA FORMA AMONIACAL

A mistura de 1g de caulim na forma sódica com 20mL de acetato de amônio 1mol.L<sup>-1</sup> foi adicionada em erlenmeyer de 250mL, agitou-se por 2 horas em agitador orbital (triplicata) e depois lavou-se com etanol 96%.

#### 2.1.4.4. OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA

Adicionou-se em cadinho de porcelana o caulim (amoniacal) a ser funcionalizado com DMSO, em seguida colocou-se em mufla a 300°C por 2 horas.

#### 2.1.4.5. INTERCALAÇÃO COM DIMETILSULFÓXIDO

A funcionalização foi realizada através de um procedimento denominado intercalação, que é o processo no qual as moléculas penetram nos interstícios existentes entre as camadas 1:1 dos cristais de caulinita, provocando um afastamento ou uma separação [12].

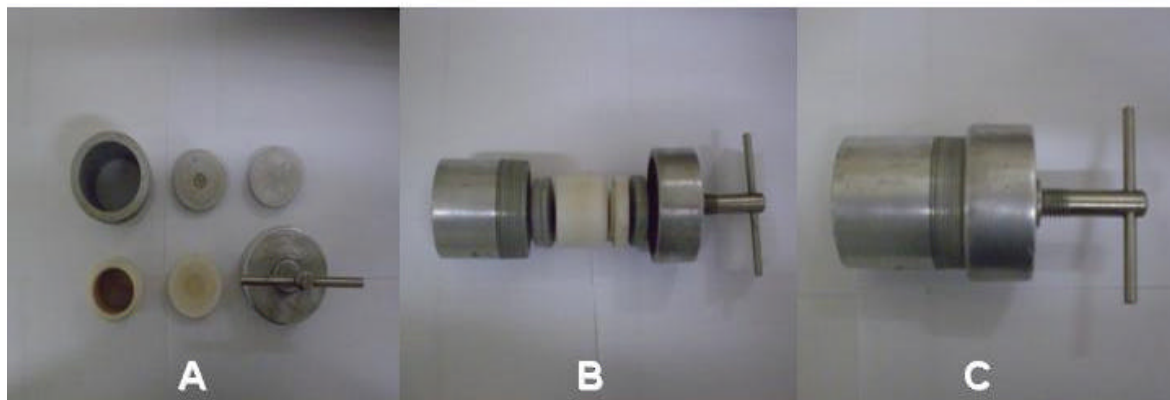


FIGURA 3 – Reator de teflon-alumínio utilizado na intercalação com DMSO: A) componentes; B) componentes na posição para fechar; C) fechado.

O procedimento empregado foi baseado no trabalho de Lopes [13]:

Foi pesado 1g de caulim e colocou-se em um reator teflon-alumínio, misturou-se ao caulim no reator 10mL de DMSO, o reator foi adequadamente fechado e deixado em estufa com temperatura controlada à 150°C durante 2 horas, depois o resíduo foi filtrado utilizando um papel de filtro quantitativo e lavado com 10mL de metanol para retirar o excesso de DMSO e centrifugou-se por 20 minutos a 4000rpm (repetir por mais duas vezes), deixou-se secar durante 24 horas em capela sob exaustão, o sólido seco obtido foi submetido às análises de infravermelho (FT-IR), difração de raios X (D.R.X.) e termogravimetria (T.G.).

Obs.: A funcionalização com DMSO foi realizada com o caulim branco e caulim cinza, ambos na forma ácida.

#### 2.1.4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

Os experimentos de difração de raios – X foram realizados em um difratômetro de pó de raios – X usando uma geometria Bragg – Brentano em modo contínuo com velocidade de 0,5 min<sup>-1</sup> e 1,0 min<sup>-1</sup> (2?). Radiação de Cu K $\alpha$  foi

usada com tubo operando a 40 KV e 25mA no Laboratório de Difração de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

#### 2.1.4.7. ANÁLISE TÉRMICA

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Shimatsu TGA-50H do laboratório de termoanálise do departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, onde foram analisadas amostras de massa 10,0 mg e submetidas a aquecimento com razão de 10°C / min, até a temperatura de 400°C em cadinho de alumina, em atmosfera de nitrogênio.

#### 2.1.4.8. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO (Ea)

Em processos de decomposição térmica, é relevante o conhecimento dos valores de energia de ativação permitindo que a análise da estabilidade do material seja melhor compreendida.

O método de Ozawa é uma forma de se obter os parâmetros cinéticos da reação. Nesse método, houve a necessidade de realizar análises termogravimétricas em diferentes razões de aquecimento, onde posteriormente o valor de  $\ln(\beta)$  (coeficiente angular) é obtido a partir da construção do gráfico do logaritmo das razões de aquecimento ( $\beta$ ) em função do recíproco da temperatura.

A energia de ativação também é calculada por esse método por meio do coeficiente angular da reta, obtido por meio de regressão linear; a extrapolação dessa reta também fornece o fator pré-exponencial (A) [14-16].

O cálculo da energia de ativação (Ea) é realizado utilizando a equação (11).

$$\ln(\beta) = -18,2045.B \quad (11)$$

Onde:

$\ln(\beta)$  é a variação de energia ou energia de ativação.

B é o coeficiente angular da reta.

#### 2.1.4.9. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram apresentados em unidades de números de onda (?) expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , numa faixa de  $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ , obtidos em um equipamento Shimadzu FTIR-8300 com material seco a  $90^{\circ}\text{C}$  por 2hs sob vácuo.

As análises foram realizadas com amostras diluídas em KBr na proporção de 3% (m/m) na forma de pastilhas prensadas sob 4 toneladas e com suas respectivas massas anotadas.

### 2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CAULINS NATURAIS

##### 2.2.1.1. ANÁLISE QUÍMICA

A análise química proporciona a determinação da composição química das argilas, sob forma de seus óxidos. Assim sendo, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 1 [17].

Geralmente é determinada a contribuição da “água higroscópica”, que representa a umidade adquirida devido ao equilíbrio em ambientes saturados de vapor de água em temperaturas entre  $15$  e  $25^{\circ}\text{C}$ , e a água de constituição, adsorvida nos poros estruturais, esta água permite verificar a capacidade de retenção de água e um possível intumescimento da amostra [18].

A razão Silício/Alumínio molar pode ser obtida através da fórmula mínima  $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$  da caulinita e possui valor 1. Estiquiometricamente pode obter-se uma razão Si/Al experimental de 1,06 em termos de porcentagem de massa para a caulinita presente no caulim branco, a partir dos valores observados na Tabela 1, sendo esses valores indicativos da presença de caulinita.

TABELA 1 – Porcentagens (%) das espécies químicas e de perda ao fogo presente no caulim branco.

Espécie Química	Massa (%)
Na <sub>2</sub> O	0,60
K <sub>2</sub> O	0,05
MgO	0,04
CaO	Traços
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60
SiO <sub>2</sub>	52,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,00
Perda ao fogo	1,87

Evidencia-se também uma baixa concentração de óxidos, estando assim de acordo com os menores valores de CTC observados para esse argilo mineral.

Segundo Santos [18], a perda ao fogo das argilas pode está relacionada às águas intercaladas, de coordenação, de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como Al(OH)<sub>3</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>.

Os valores de perda ao fogo de ambos os caulins, indicam que devido à presença de matéria orgânica, o caulim cinza possui quase o triplo de perda ao fogo que o caulim branco [18]. Tal perda estaria associada à grande quantidade de água de hidratação retida pela argila.

A elevada concentração de potássio (Tabela 2) é um indicativo da presença de mica, em consequência desse fato à concentração de alumínio tende a ser menor que a esperada para a forma pura do caulim.

TABELA 2 – Porcentagens (%) das espécies químicas e de perda ao fogo presente no caulim cinza.

Espécie Química	Massa (%)
Na <sub>2</sub> O	5,90
K <sub>2</sub> O	17,70
MgO	0,20
CaO	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17
SiO <sub>2</sub>	54,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,30
Perda ao fogo	6,65

#### 2.2.1.2. POTENCIAL DE CARGA ZERO

O pH de uma argila resulta, em parte, da natureza dos íons trocáveis presentes [19]. A teoria da dupla camada rígida de Helmholtz foi a primeira a explicar a situação dos cátions de troca das argilas após a ionização em meio aquoso, e o efeito da ionização no gradiente do potencial elétrico criado à volta das partículas.



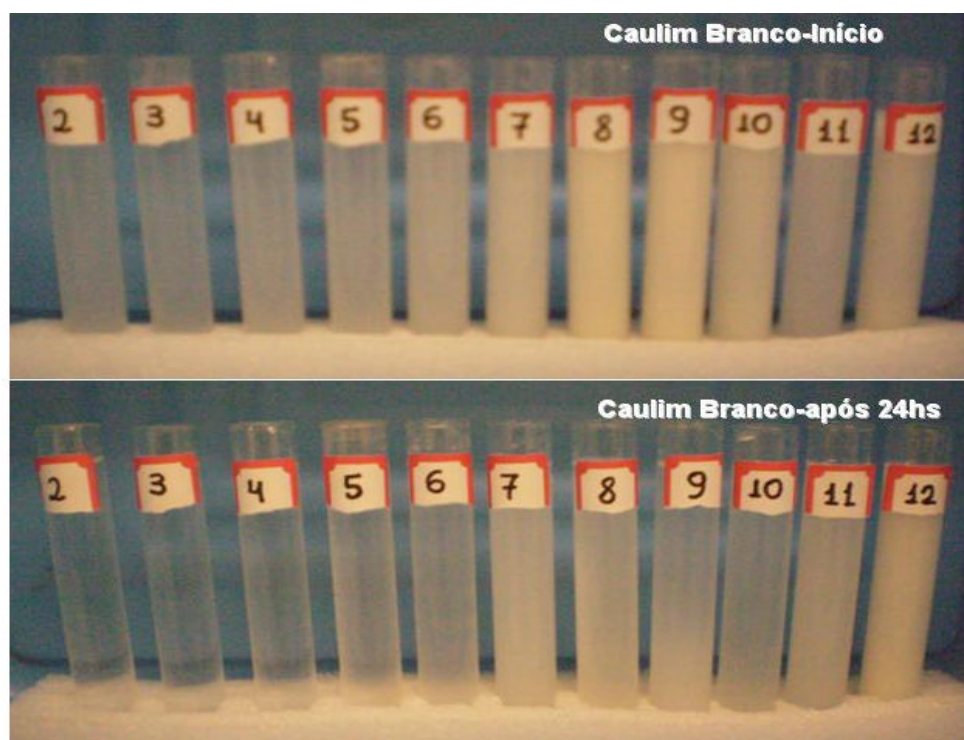


FIGURA 4 – Potencial Isoeletrônico (PIE) para caulim branco.

Com base no observado na Figura 4, verifica-se a obtenção de uma faixa de pH de 2 a 4, referente ao ponto isoeletrônico (PIE) do caulim branco natural após 24hs de repouso, onde sua suspensão encontra-se floculada e decantada.

Sabe-se que o tipo de desfloculação que ocorre nesse procedimento é a eletrostática, pois as partículas dispersas podem adquirir dois possíveis movimentos (atração / repulsão), sendo chamado de balanço energético da suspensão, o que é o fator determinante da estabilidade (desfloculação).

Observando a Figura 5, evidencia-se que o PIE da suspensão após 24hs de repouso do caulim cinza natural encontra-se nos valores de pH 2 e 3, por que nos valores de pH acima do PIE, a suspensão demonstra estar mais dispersa e bem mais desfloculada, tornando-se assim a fácil identificação do PIE ou de sua faixa.

Um efeito prático do conhecimento dos valores obtidos do ponto isoeletrônico de ambos os caulins analisados, é que para uma possível funcionalização com moléculas polares como, por exemplo, o DMSO, seria bem mais fácil realizá-la em valores de pH abaixo ou na faixa do PIE das partículas no qual as cargas eletrostáticas superficiais são positivas, por que estando

positivamente carregadas, atrairão as espécies polares, dessa maneira adsorvendo-as com uma maior eficiência e homogeneidade.

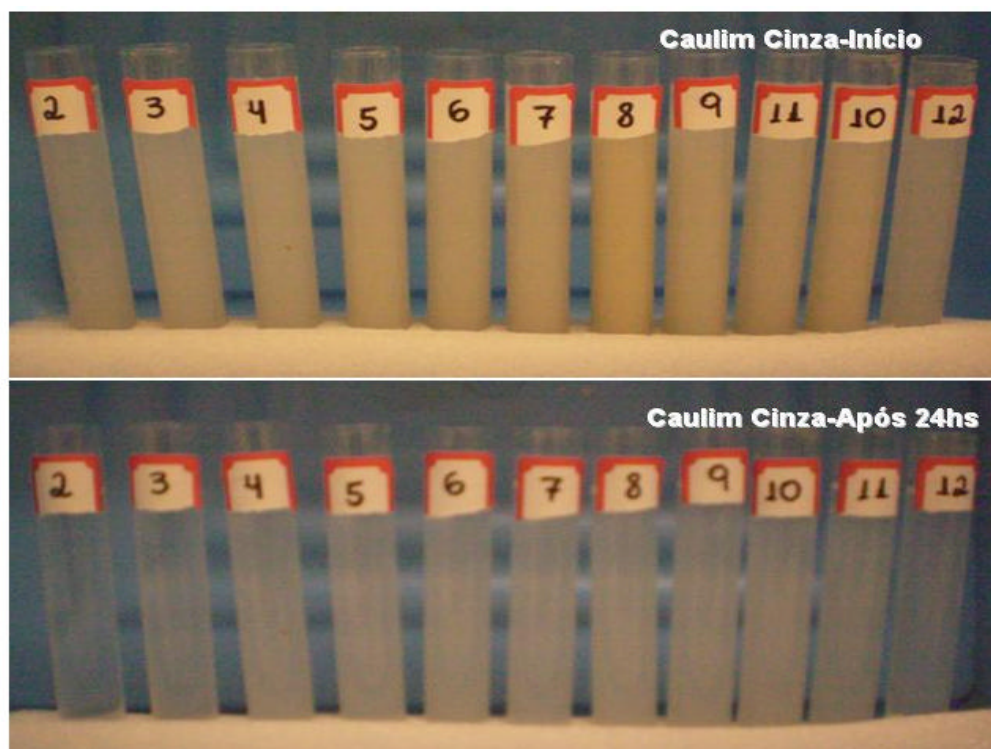


FIGURA 5 – Potencial Isoeletrônico (PIE) para caulim cinza.

Nas suspensões de argila em meio aquoso, a menor distância a que as partículas podem estar próximas umas das outras, é a que separa os limites de moléculas de água rigidamente ligadas às partículas. É neste limite precisamente, que o potencial de carga zero ocorre. Este potencial é determinante na repulsão entre partículas e, por conseguinte, na estabilidade das suspensões [20].

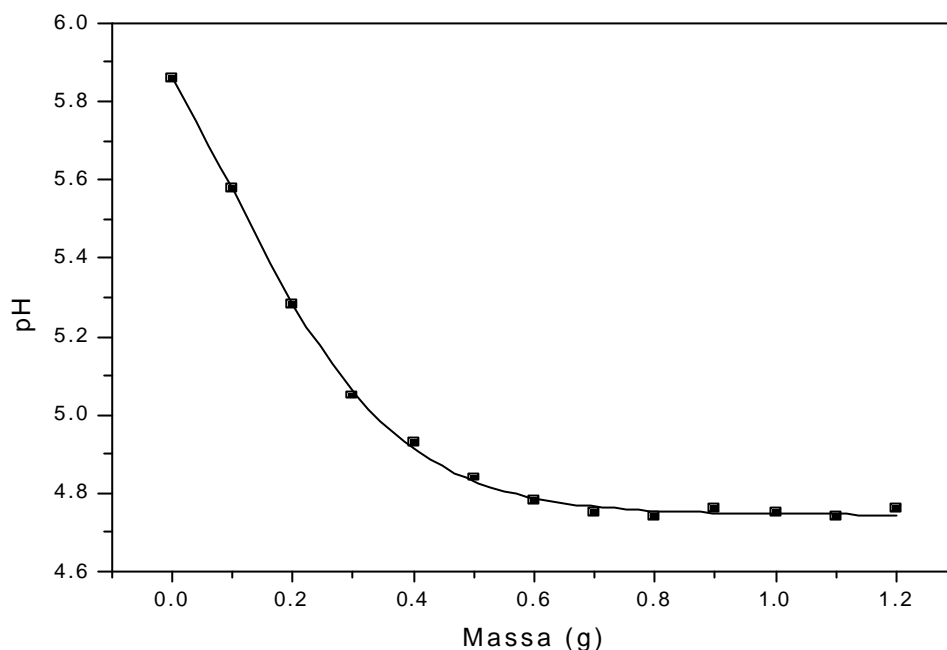


FIGURA 6 – Potencial de carga zero do caulim branco natural.

Na Figura 6 referente ao caulim branco natural, pode-se observar uma estabilização do pH em aproximadamente 5, enquanto que para o caulim cinza natural mostrado na Figura 7, a estabilização do pH ocorre em torno de 6,5.

De acordo com Santos [18] e Gomes [20], valores de pH inferiores a 5 não interferem na CTC de uma argila, enquanto que valores a partir de 6, ocasionam aumento de carga negativa dependente do pH, causando aumento progressivo da CTC, com valor máximo em torno de pH 10.

Os resultados do estudo do ponto isoeletrônico (PIE) confirmam a relevância da obtenção da argila na forma ácida como material de partida na funcionalização com DMSO e os resultados do estudo do potencial de carga zero (PCZ) são condizentes com os valores obtidos na determinação da CTC, por que o caulim branco apresenta valores de CTC menores que os do caulim cinza, devido possuir menos cargas negativas, ocasionado por um menor valor de pH de equilíbrio.

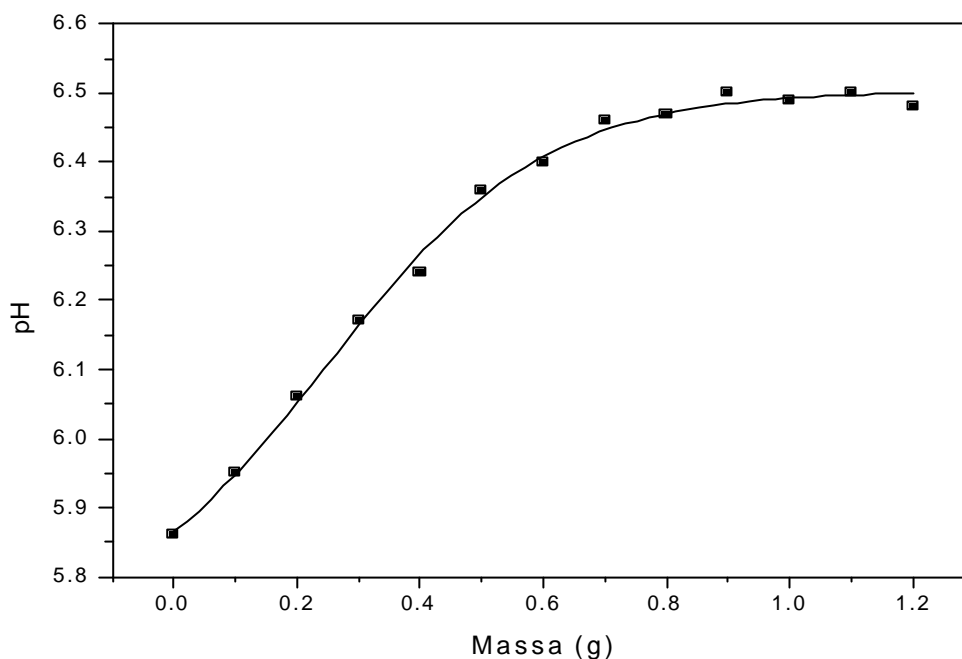


FIGURA 7 – Potencial de carga zero do caulim cinza natural.

### 2.2.1.3. CTC – CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS

#### ✍ MÉTODO KCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup>

O caulim branco apresentou menor valor de CTC referente aos cátions: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (Tabela 3), sendo os dois últimos obtidos a partir dos gráficos de regressão linear dos seus padrões (Figuras 8 e 9) e um maior valor de Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> (acidez livre) devido possuir um menor valor de estabilização de pH observado no potencial de carga zero, decorrente de uma menor quantidade de cargas negativas.

Nos resultados obtidos para o caulim cinza observa-se efeito contrário, ou seja, podendo estar relacionado à presença de argilomineral agregado (Mica) e matéria orgânica, que são fatores consideráveis para os elevados valores de capacidade de troca catiônica (CTC).

TABELA 3 – Resultados da CTC – Método KCl mol.L<sup>-1</sup> e HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

CTC	Caulim Branco	Caulim Cinza
Al <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup>	1,94meq	0,29meq
Ca <sup>2+</sup>	0,48meq	1,18meq
Mg <sup>2+</sup>	0,94meq	13,62meq
Na <sup>+</sup>	1,22meq	2,41meq
K <sup>+</sup>	0,19meq	6,45meq
<b>Total</b>	<b>4,77meq/100g de argila</b>	<b>23,95meq/100g de argila</b>

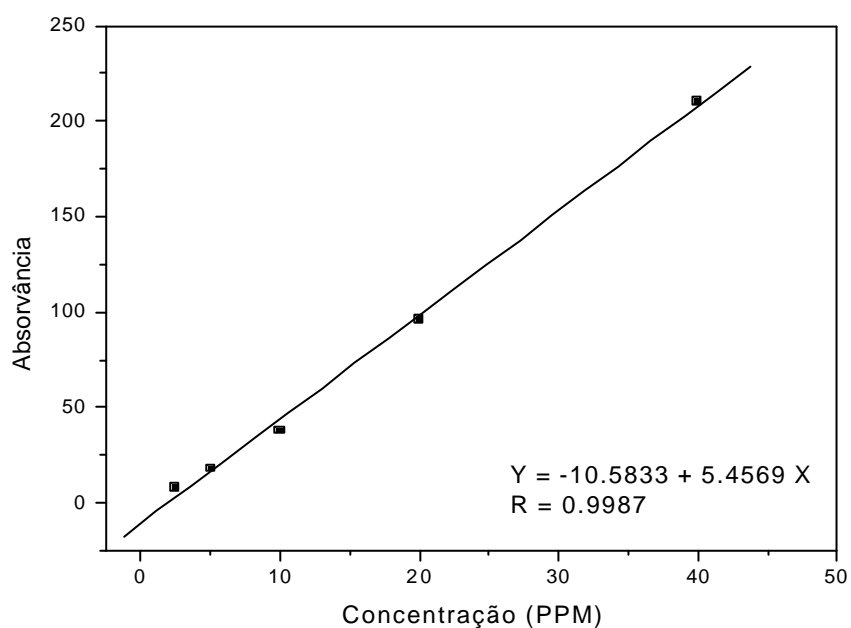


FIGURA 8 – Curva padrão para o Sódio.

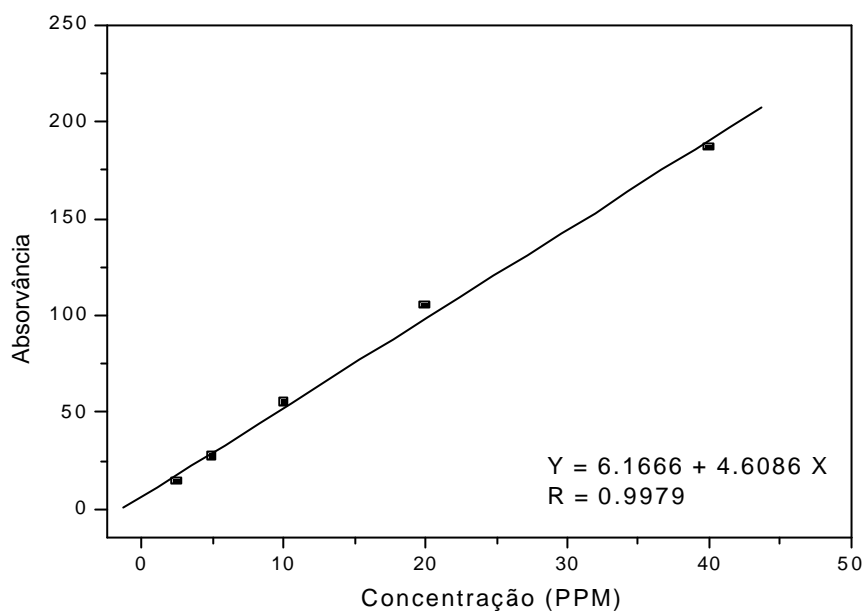


FIGURA 9 – Curva padrão para o Potássio.

#### 2.2.1.4. C.T.C. TOTAL – ANÁLISE KJELDAHL

Os resultados da análise Kjeldahl (Tabela 4) se aproximaram consideravelmente dos obtidos pelo método KCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, reforçando a idéia de que o caulim cinza possui maiores valores de CTC, que segundo Santos [18] estão diretamente relacionados a um maior número de cargas negativas.

TABELA 4 – Análise Kjeldahl – CTC Total.

Argila	C.T.C
Caulim Branco	6,5meq/100g
Caulim Cinza	25,3meq/100g

## 2.2.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO – CAULINS MODIFICADOS

### 2.2.2.1. REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica presente nos solos é uma estrutura quimicamente complexa e varia fisicamente com a idade e a origem, podendo ocorrer nos seguintes grupos: carboidratos, proteínas, graxas, resinas, ceras, hidrocarbonetos e carbono. A presença de matéria orgânica nos sedimentos é responsável por algumas características, tais como: alta plasticidade, alta compressibilidade, elevada retração, baixa permeabilidade [21].

A partir da remoção do material orgânico de 20g de caulim cinza e igual massa de caulim branco, foi obtido aproximadamente 19g de cada uma das amostras isentas de matéria orgânica. Ocorreu clareamento do caulim cinza devido à oxidação da matéria orgânica com o hipoclorito de sódio, e uma perda de 5 a 10% da massa de partida, em decorrência da metodologia utilizada.

### 2.2.2.2. OBTENÇÃO DA FORMA HOMOIÔNICA OU SÓDICA

Foram obtidas, uma quantidade de aproximadamente 17g de ambos os caulins. Nessa etapa também ocorreu alguma perda de material. A partir do caulim na forma sódica, pode-se obter uma distribuição catiônica mais ordenada no espaçamento interlamelar, o que resultará após a intercalação, em uma estrutura mais homogênea. Esta característica é melhor entendida com os dados da adsorção de nitrogênio.

### 2.2.2.3. OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA

A partir da forma homoiônica obteve-se a ácida, o que leva a compreensão de que a existência de hidrogênios ( $H^+$ ) interagindo com a estrutura, pode ocasionar uma melhor interação entre o DMSO e a estrutura da caulinita a ser funcionalizada.

#### 2.2.2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS ARGILAS MODIFICADAS

Na Figura 10 observa-se o pico principal d(001) referente a caulinita presente na composição do caulim branco ácido (difratograma A), com valor de 12,26 graus  $2\theta$  equivalente a uma distância interplanar de 7,15Å, o que é um resultado muito próximo ao valor de 7,16Å, citado por Brindley [22], para estruturas bem cristalizadas de caulins.

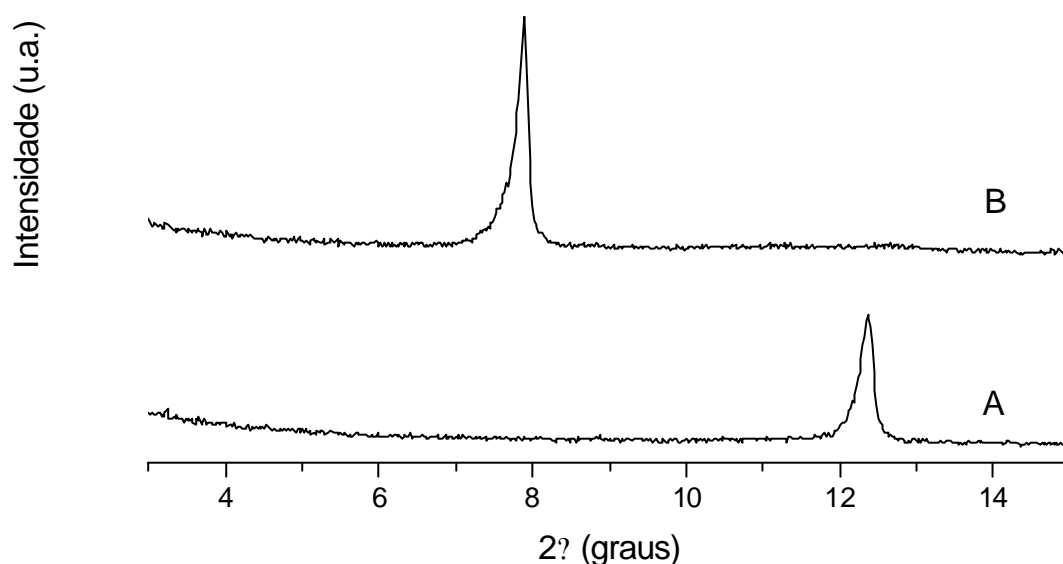


FIGURA 10 – Difratogramas do caulim branco: A) ácido e B) ácido/DMSO.

Após o procedimento de intercalação com DMSO, o pico d(001) da caulinita (Figura 10 – difratograma B) foi deslocado para um valor de 7,8 graus  $2\theta$  (11,21Å), sendo desta maneira evidenciado uma expansão de 65,2%, resultante do aumento da distância interplanar basal.

No difratograma (B) do caulim branco ácido DMSO (Figura 10), ocorre uma maior intensidade do pico deslocado d(001) da espécie caulim branco ácido / (DMSO), isso pode estar relacionado ao procedimento de obtenção da forma ácida, podendo assim ter levado a uma nova estrutura, mais homogênea e cristalina.



Observa-se na Figura 11, os difratogramas do caulim branco natural / DMSO (A) e caulim branco ácido / DMSO (B), onde se pode evidenciar que a realização da funcionalização partindo-se diretamente da argila natural, ocasiona um material com inferior porcentagem de expansão, 59,5%, podendo-se ainda observar vestígios do pico d(001) da caulinita.

Evidencia-se também na Figura 12 – difratograma (A) do caulim cinza ácido, o pico d(001) característico da caulinita com valor de  $12,32^\circ$  graus  $2\theta$ , o que equivale a uma distância de  $(7,18\text{Å})$  e traços de mica com d(001) em  $8,92^\circ$  graus  $2\theta$ , equivalendo a  $(9,98\text{Å})$  de acordo com Deng [23], enquanto que no complexo caulinita ácida / DMSO (difratograma B) pode ser observado que houve deslocamento do pico d(001) da caulinita para  $7,8$  graus  $2\theta$  ( $11,21\text{Å}$ ) e que o pico d(001) da mica não sofreu deslocamento.

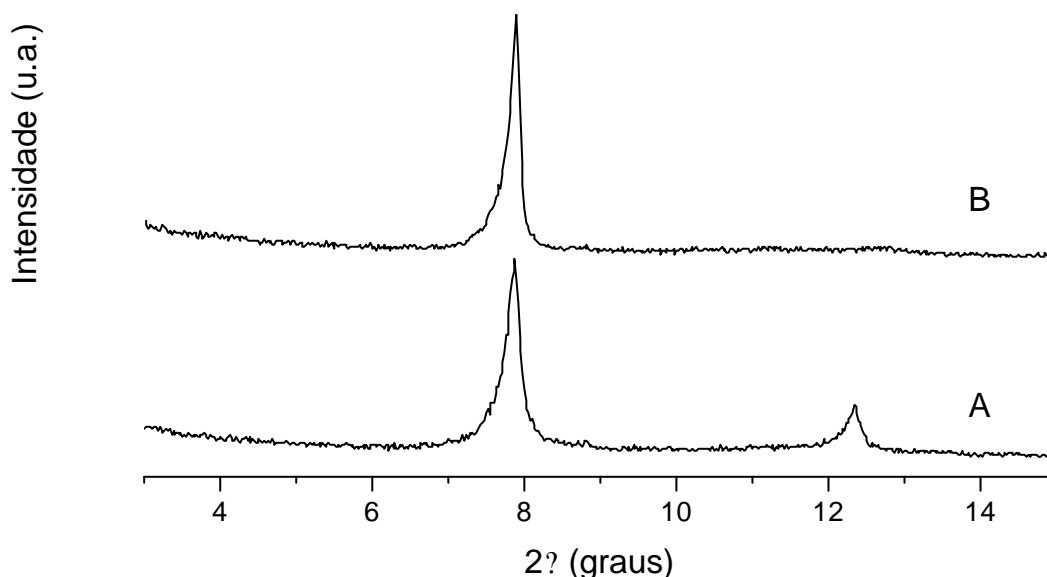


FIGURA 11 – Difratogramas do caulim branco: A) natural/DMSO e B) ácido/DMSO.

Analisando a Figura 12, pode-se obter um valor de porcentagem de intercalação de 70,6%, e a partir da análise dos difratogramas da Figura 13, pode-se também obter um valor de % de expansão na ordem de 61,4% para o caulim cinza natural / DMSO.

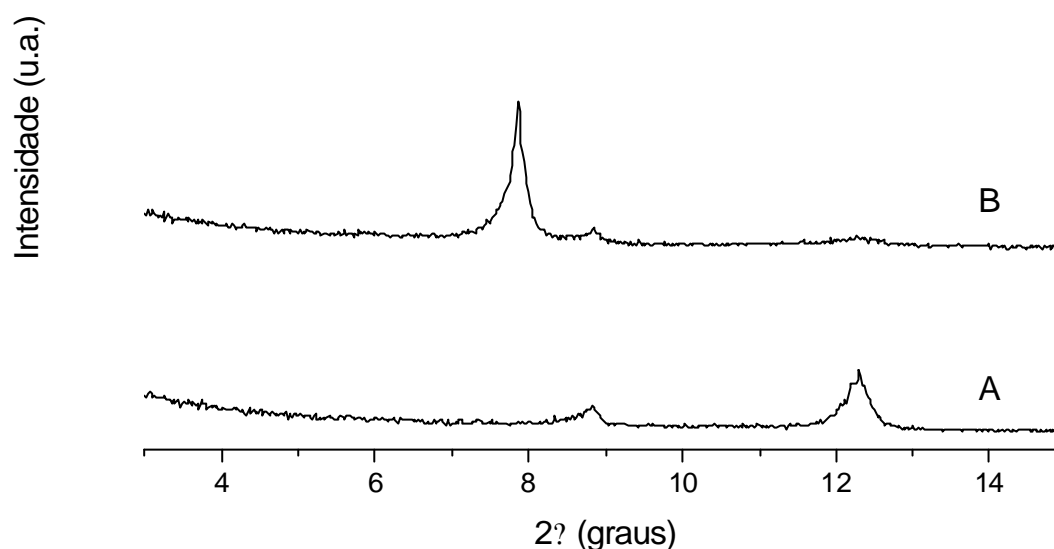


FIGURA 12 – Difratogramas do caulim cinza: A) ácido e B) ácido/DMSO.

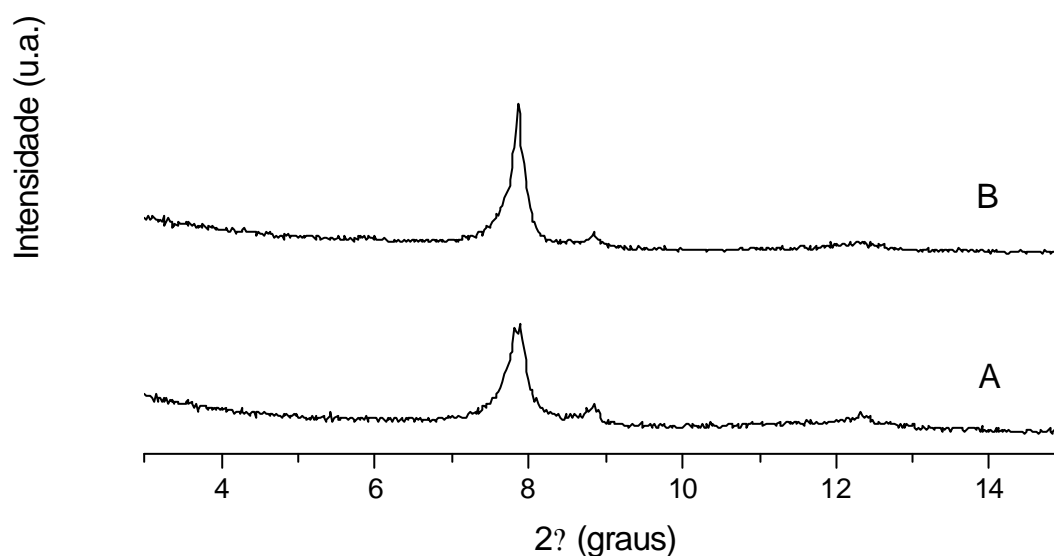


FIGURA 13 – Difratogramas do caulim cinza: A) natural/DMSO e B) ácido/DMSO.

Observa-se nas curvas TG e DTG (Figura 14) do caulim branco natural um único evento em 178°C, sendo referente à volatilização do dimetilsulfóxido, com uma perda de massa de 12,5%, o que corresponde a uma fórmula  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8(DMSO)_{0,94}]$ .

Pode-se observar ainda as curvas TG e DTG do caulim branco ácido modificado com DMSO (Figura 15), um evento em 182 °C referente à saída do DMSO, com perda de massa de 15,3%, correspondente a fórmula  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8(DMSO)_{1,2}]$ .

Nas curvas TG e DTG do caulim cinza natural / DMSO (Figura 16), observa-se dois eventos, um em 34°C possivelmente referente à água de hidratação e outro em 162°C referente à perda de massa de 6,8% relacionada à quebra das interações com DMSO, dando origem a fórmula  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8(DMSO)_{0,48}]$ .

Na Figura 17, observa-se a partir das curvas TG e DTG, um evento ocorrendo em 170°C com perda de massa de 7,8% referente à saída do DMSO, originando a fórmula  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8(DMSO)_{0,56}]$ .

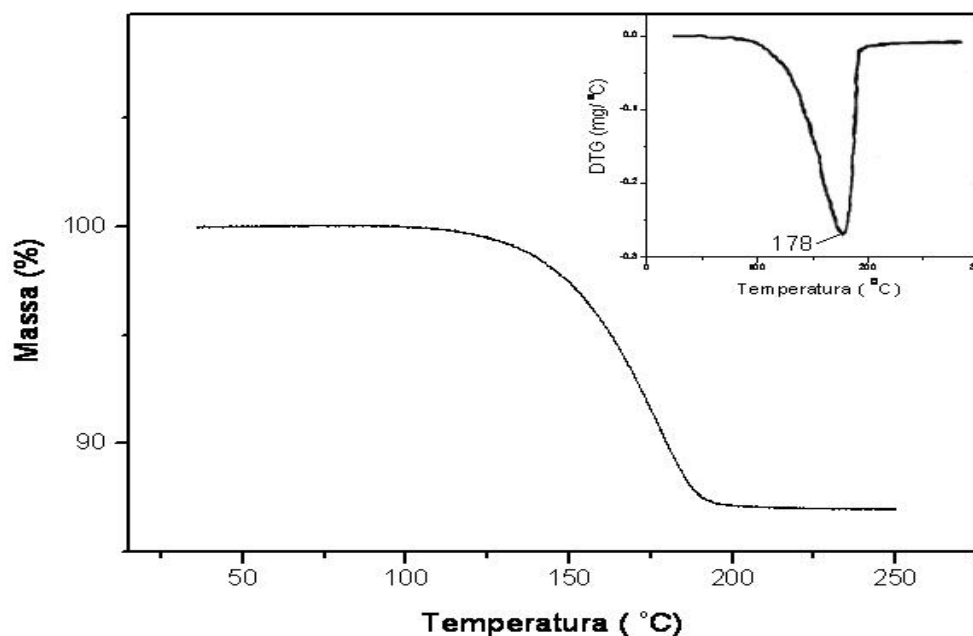


FIGURA 14 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim branco natural / DMSO.

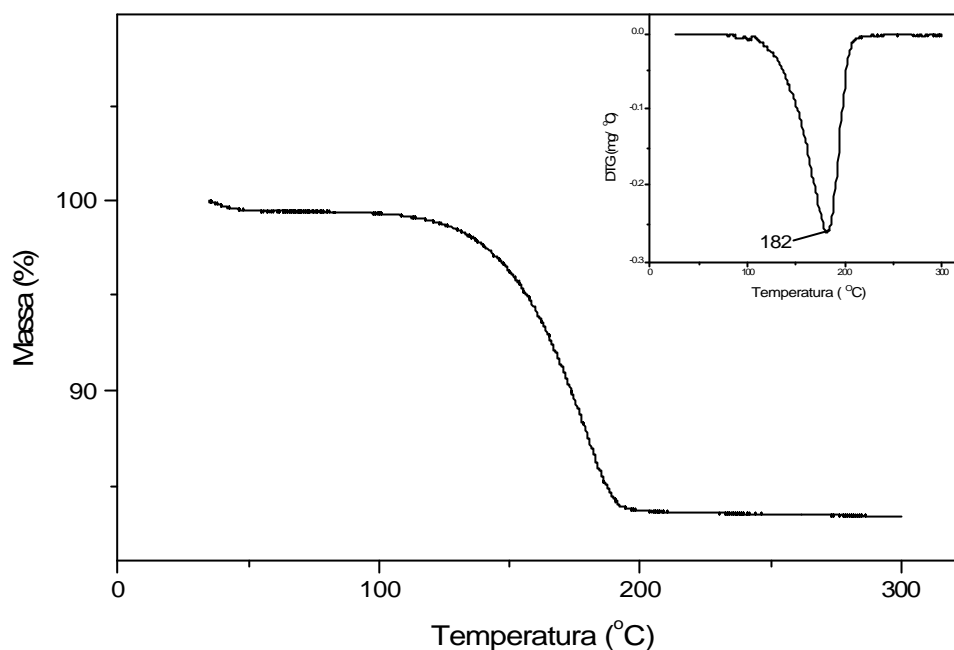


FIGURA 15 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim branco: ácido / DMSO.

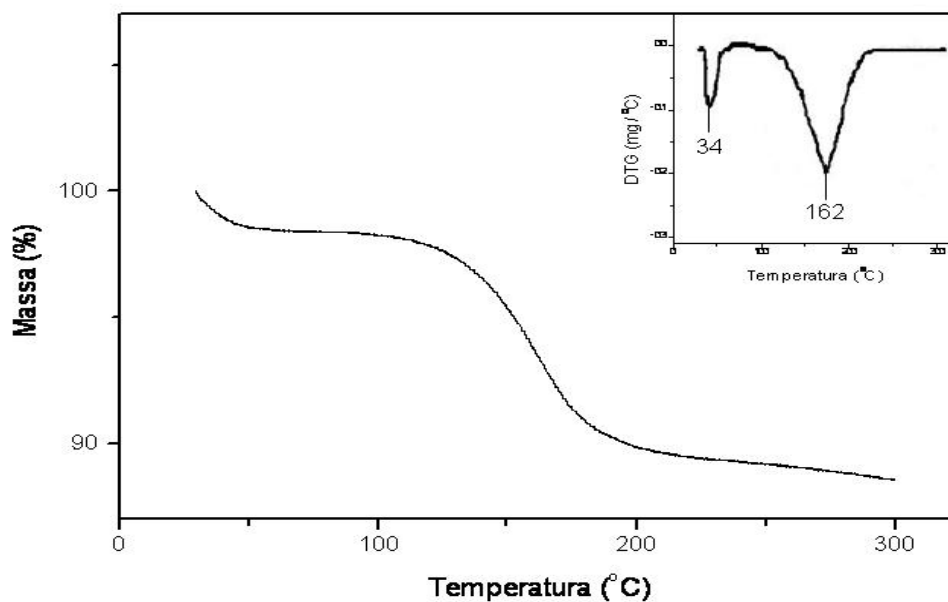


FIGURA 16 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim cinza: natural / DMSO.

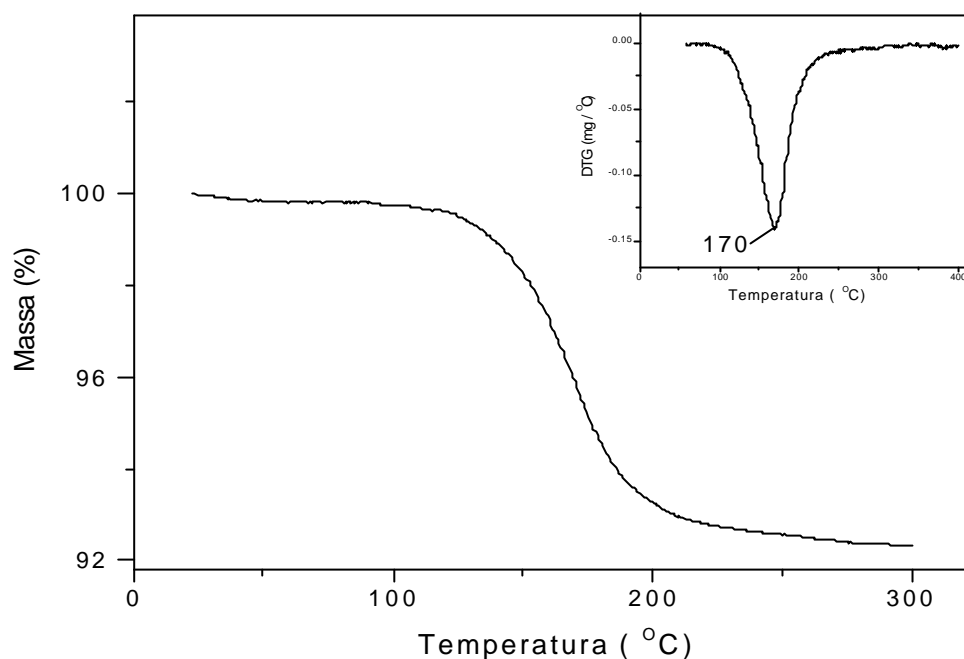


FIGURA 17 – TG e DTG em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10°C/min do caulim cinza: ácido / DMSO.

O resultado das análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do caulim branco natural / DMSO (Figura 18), observa-se um evento endotérmico em 212°C.

É observado com o caulim branco ácido / DMSO (Figura 19), a ocorrência de dois eventos endotérmicos com máximo de temperatura em 68°C e 218°C. Os resultados do caulim branco natural e ácido / DMSO estão condizentes com as análises termogravimétricas, ou seja, os gráficos de DSC mostram a existência dos eventos principais, sendo eles referentes à perda de água de hidratação e quebra de interações com DMSO.

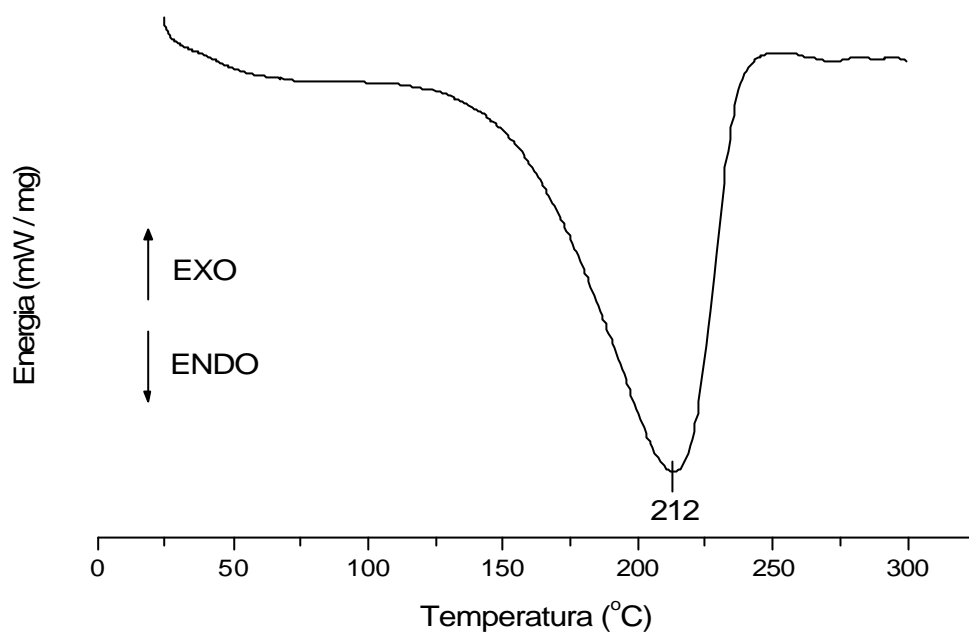


FIGURA 18 – Calorimetria exploratória diferencial do caulim branco natural / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

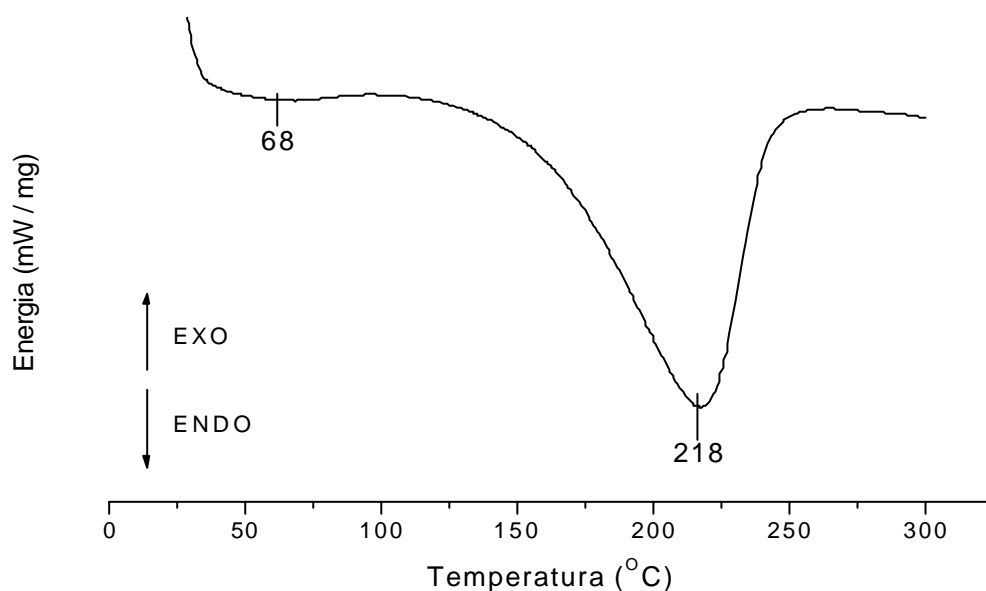


FIGURA 19 – Calorimetria exploratória diferencial da forma modificada caulim branco ácido / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

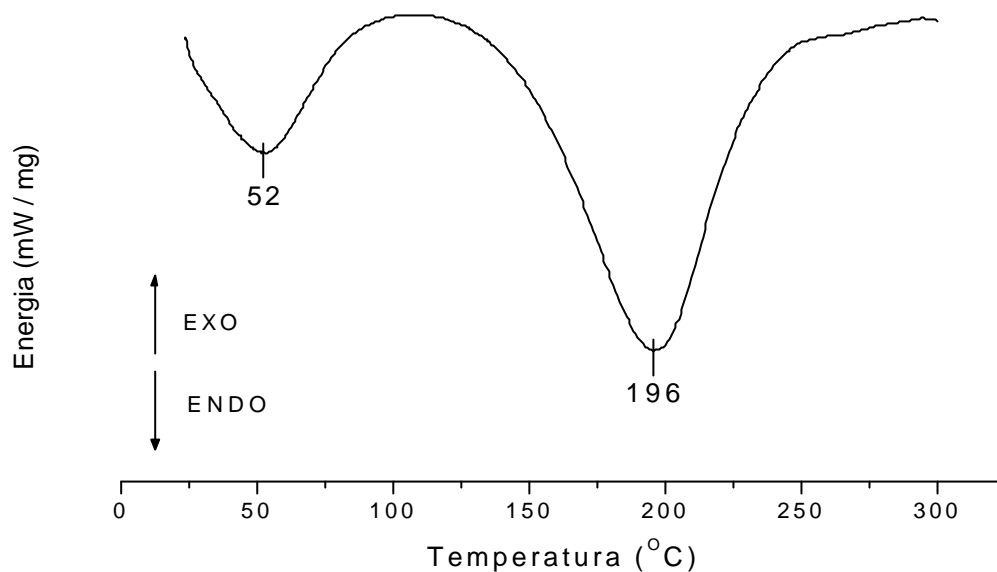


FIGURA 20 – Calorimetria exploratória diferencial do caulim cinza natural / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

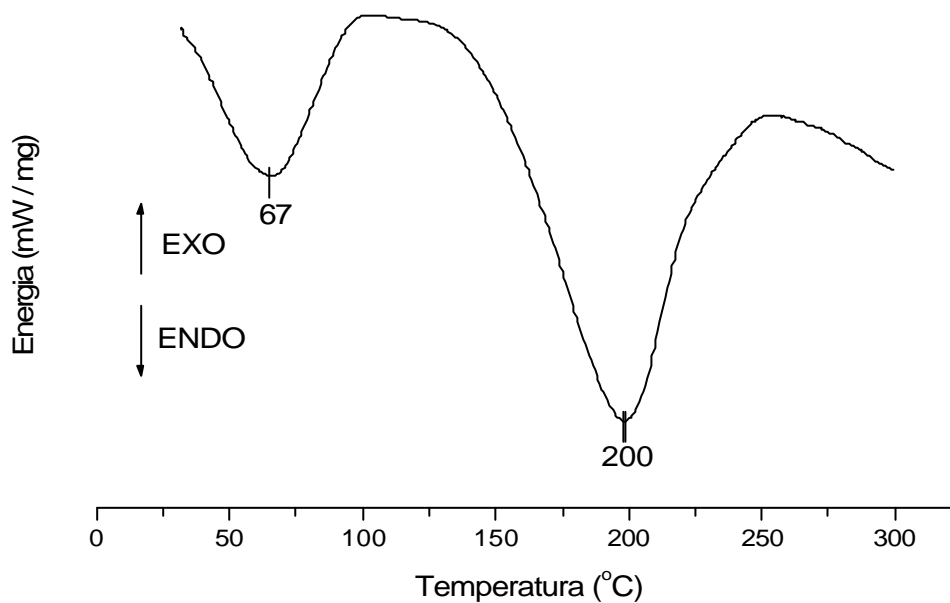


FIGURA 21 – Calorimetria exploratória diferencial da forma modificada caulim cinza ácido / DMSO, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

As curvas de DSC do caulim cinza natural / DMSO na Figura 20, demonstram dois eventos endotérmicos, sendo um ocorrendo em 52°C e outro em 196°C, observa-se ainda que para o caulim cinza ácido / DMSO na Figura 21, também ocorrem dois eventos endotérmicos, um ocorre em 67°C relacionado à saída de água e outro em 200°C referente à variação de energia relacionada à quebra das interações caulinita / DMSO.

#### 2.2.2.5. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO (Ea)

Observa-se na Figura 22, as curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio do caulim branco natural / DMSO em diferentes razões de aquecimento, onde ocorre um deslocamento das mesmas para maiores valores de temperatura, podendo-se evidenciar uma decomposição térmica mais acentuada na faixa de temperatura de 100 a 200°C. Este deslocamento pode ser explicado da seguinte forma: independentemente da velocidade de aquecimento, a energia adicionada ao sistema, sob forma de calor, será a mesma já que as temperaturas de trabalho são sempre as mesmas. Entretanto, quando uma razão de aquecimento pequena é utilizada, essa energia é lançada no sistema em um período de tempo maior, permitindo a argila absorver esta energia de forma mais eficiente, o que acarreta em eliminação de massa em temperaturas menores do que se estivesse trabalhando com uma razão de aquecimento maior [15].

O valor do coeficiente angular (B), o fator pré-exponencial (A) e o coeficiente de correlação (R) são obtidos a partir da regressão linear, sendo o primeiro indicador da energia de ativação dos processos de decomposição termogravimétrica, e o grau de liberdade dos produtos da volatilização relaciona-se com o segundo.



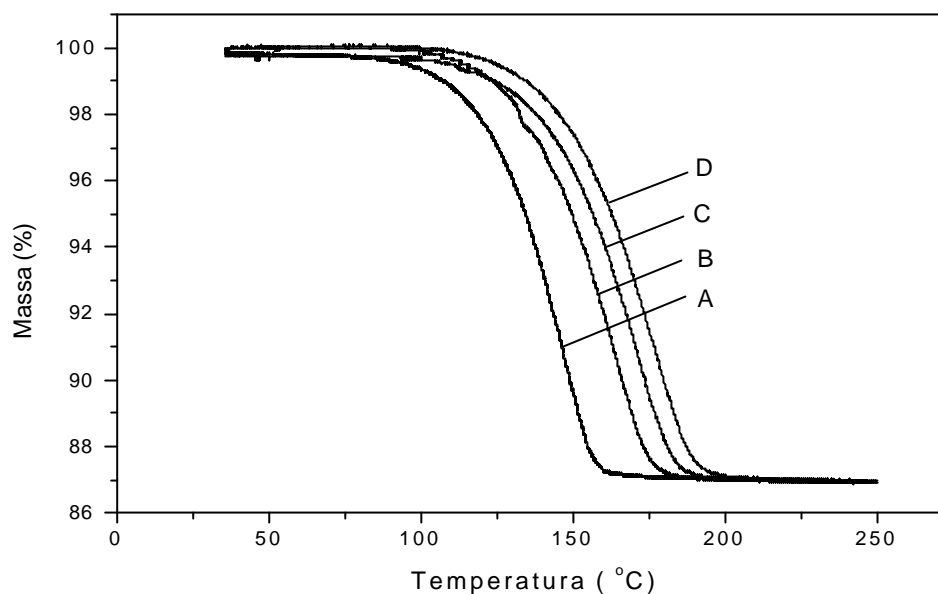


FIGURA 22 – Curvas termogravimétricas do caulim branco natural / DMSO em várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min<sup>-1</sup>; B) 5 C.min<sup>-1</sup>; C) 7 C.min<sup>-1</sup> e D) 10 C.min<sup>-1</sup>.

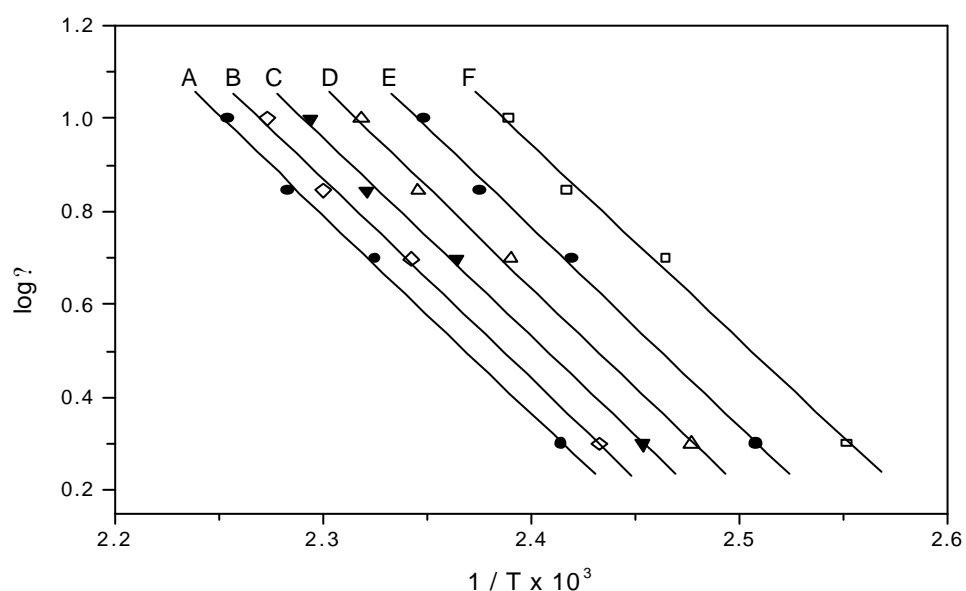


FIGURA 23 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco natural / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 93%; B) 94%; C) 95%; D) 96%; E) 97% e F) 98%.

O cálculo da energia de ativação da decomposição termogravimétrica foi obtido a partir da inclinação das retas oriundas da regressão linear (Figura 23). Pode-se observar na Tabela 5 que os valores do coeficiente de correlação (R), estão próximos de  $-1$ , o que se mostra coerente, visto que as retas possuem inclinação negativa [24].

Verifica-se que a temperatura de decomposição sofreu efeitos pertinentes à variação da razão de aquecimento, podendo assim ser observado que o aumento progressivo da razão de aquecimento, ocasionou deslocamento dos eventos para temperaturas mais elevadas, conforme prevê o método de Ozawa [25, 16].

TABELA 5 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco natural / DMSO.

Massa Residual (%)	A	B	R	SD	Ea (KJ/mol)
98	11,040	-4,206	-0,997	0,028	76,60
97	11,055	-4,287	-0,997	0,025	78,05
96	10,950	-4,295	-0,997	0,024	78,20
95	10,797	-4,278	-0,998	0,022	77,90
94	10,742	-4,292	-0,998	0,022	78,20
93	10,655	-4,287	-0,998	0,020	78,05

Os valores diferenciados de energia de ativação podem ser referentes à quebra gradativa das interações hidrogênio entre o grupo sulfanila das moléculas de DMSO e a estrutura da caulinita presente no caulim branco natural.

Pode se obter a partir dos valores de energia de ativação observados na Tabela 6, uma energia de ativação média na ordem de  $89,61 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , o que é um valor 12,6% maior que a Ea média de saída do DMSO intercalado na estrutura do caulim branco natural, sendo esse valor igual a  $78,33 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

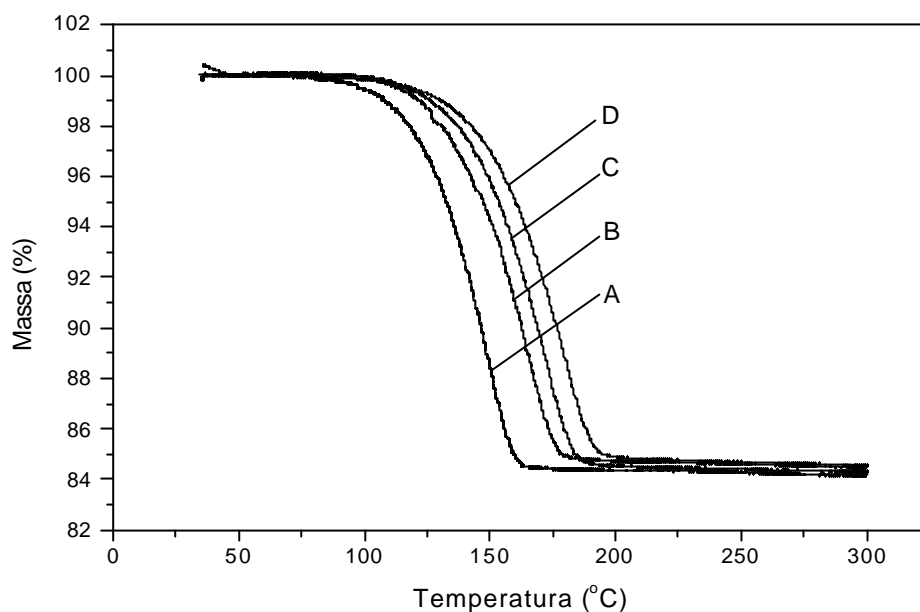


FIGURA 24 – Curvas termogravimétricas do caulim branco ácido / DMSO em várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min<sup>-1</sup>; B) 5 C.min<sup>-1</sup>; C) 7 C.min<sup>-1</sup> e D) 10 C.min<sup>-1</sup>.

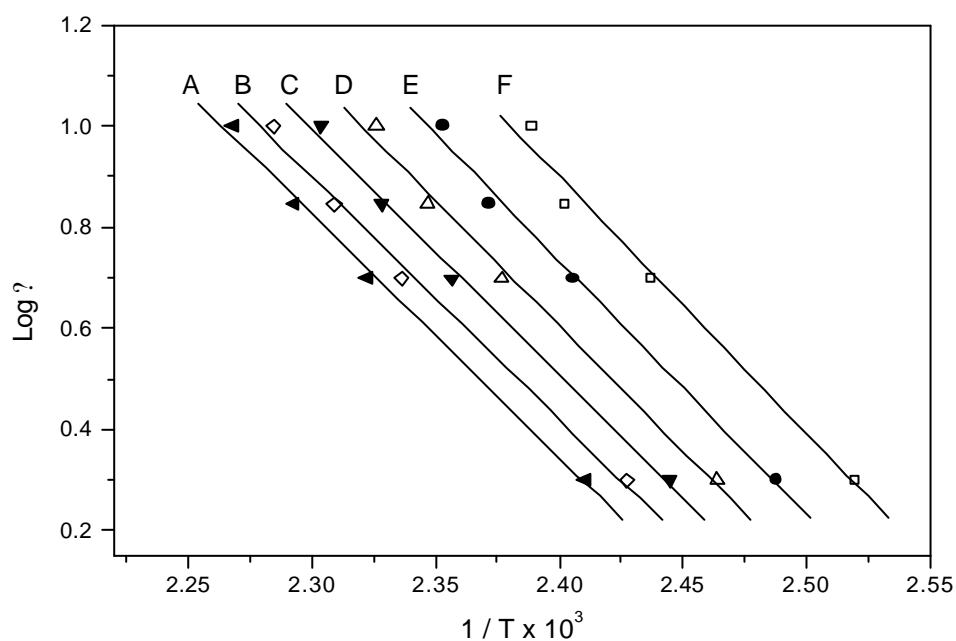


FIGURA 25 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco ácido / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 92%; B) 93%; C) 94%; D) 95%; E) 96% e F) 97%.

TABELA 6 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim branco ácido / DMSO.

Massa Residual (%)	A	B	R	SD	Ea (KJ/mol)
97	13,062	-5,067	-0,992	0,045	92,24
96	12,759	-5,010	-0,996	0,032	91,20
95	12,442	-4,932	-0,996	0,031	89,78
94	12,183	-4,864	-0,997	0,026	88,55
93	11,906	-4,825	-0,997	0,028	87,84
92	11,865	-4,837	-0,997	0,024	88,06

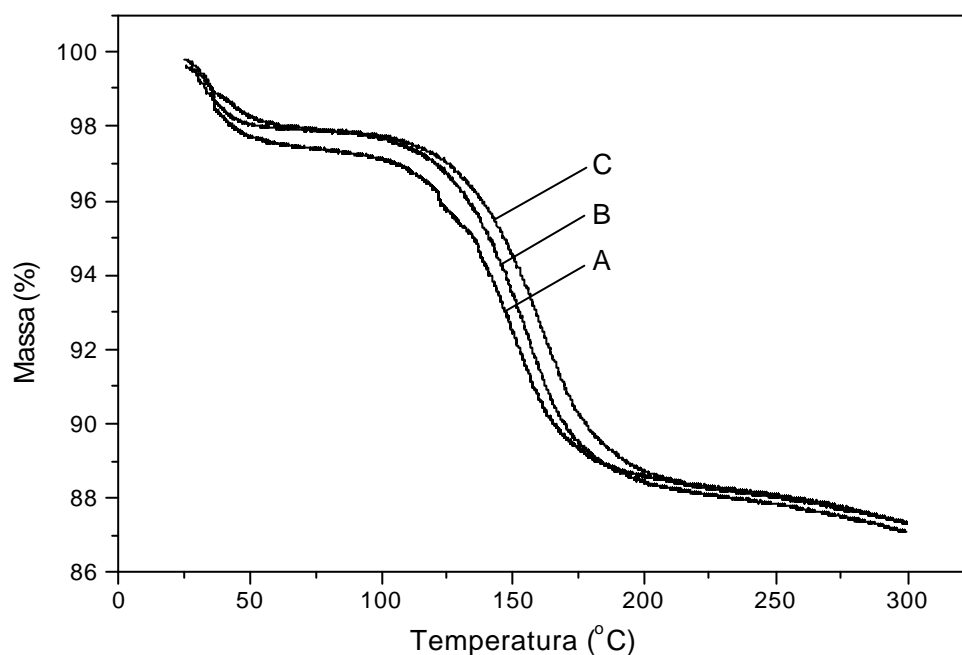


FIGURA 26 – Curvas termogravimétricas do caulim cinza natural / DMSO a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 5 C.min<sup>-1</sup>; B) 7 C.min<sup>-1</sup> e C) 10 C.min<sup>-1</sup>.

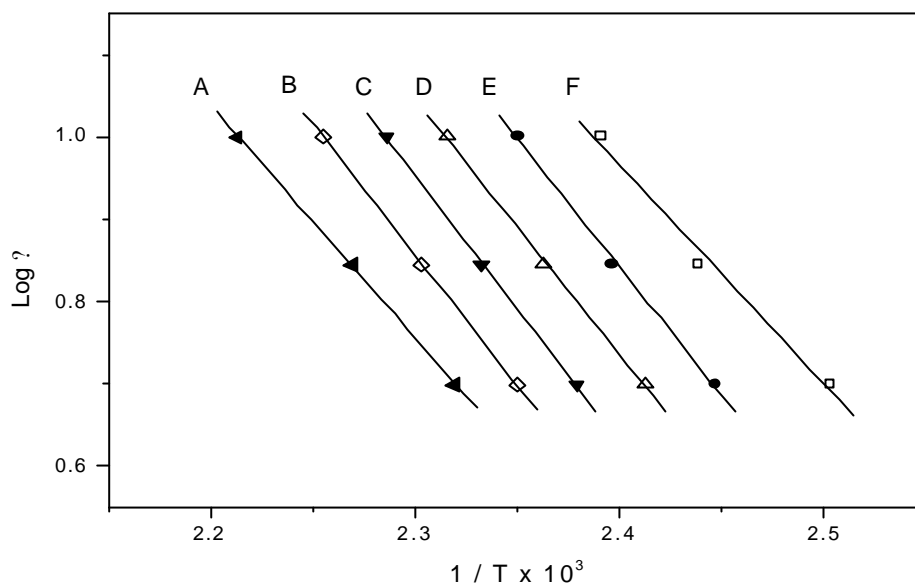


FIGURA 27 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza natural / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 91%; B) 92%; C) 93%; D) 94%; E) 95% e F) 96%.

Analisando-se os resultados observados nas tabelas 7 e 8, pode-se afirmar que o caulim cinza ácido / DMSO apresentou valor de energia de ativação média de  $88,11 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , que é um indicativo de uma estabilidade na ordem de 37% superior a estabilidade média alcançada pelo DMSO intercalado no caulim cinza natural, que demonstrou uma  $E_a$  média de  $54,94 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

TABELA 7 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza natural / DMSO.

Massa Residual (%)	A	B	R	SD	$E_a$ (KJ/mol)
96	7,358	-2,663	-0,994	0,022	48,48
95	8,311	-3,111	-0,999	0,009	56,63
94	8,162	-3,094	-0,999	0,007	56,32
93	8,398	-3,237	-0,999	0,004	58,93
92	8,156	-3,173	-0,999	0,001	57,76
91	7,267	-2,831	-0,999	0,004	51,54

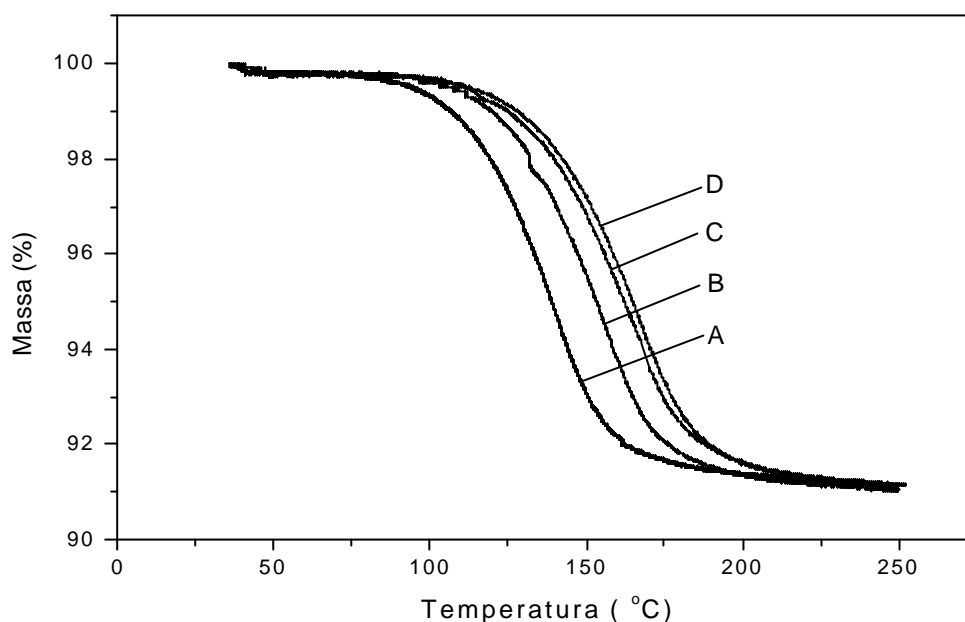


FIGURA 28 – Curvas termogravimétricas do caulim cinza ácido / DMSO a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio: A) 2 C.min<sup>-1</sup>; B) 5 C.min<sup>-1</sup>; C) 7 C.min<sup>-1</sup> e D) 10 C.min<sup>-1</sup>.

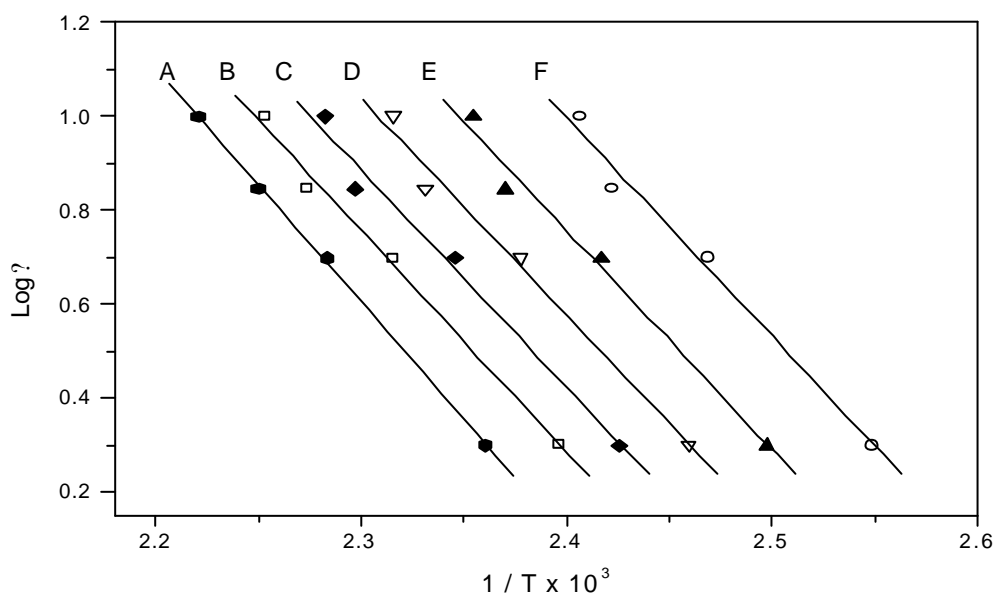


FIGURA 29 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza ácido / DMSO, nas porcentagens de perda de massa: A) 93%; B) 94%; C) 95%; D) 96%; E) 97% e F) 98%.

O caulim branco na forma ácida apresentou maior estabilidade térmica que o cinza, quanto à saída do dimetilsulfóxido, podendo este fato estar relacionado a sua maior porcentagem de decomposição termogravimétrica, denotando assim a existência de interações caulinita / DMSO mais intensas.

TABELA 8 – Cálculo da energia de ativação para a decomposição termogravimétrica do caulim cinza ácido / DMSO.

Massa Residual (%)	A	B	R	SD	Ea (KJ/mol)
98	12,343	-4,806	-0,992	0,045	87,49
97	11,905	-4,795	-0,991	0,046	87,29
96	11,927	-4,758	-0,992	0,044	86,62
95	11,947	-4,832	-0,991	0,048	87,96
94	11,902	-4,878	-0,996	0,032	88,80
93	12,030	-4,970	-0,999	0,011	90,50

Contudo, pode-se inferir que os valores obtidos de energia de ativação a partir das retas, estão condizentes com as análises termogravimétricas e calorimetria diferencial exploratória.

#### 2.2.2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A caulinita contém dois grupos de hidroxilas: grupos de hidroxilas externas ou também chamadas de hidroxilas de superfície interna e hidroxilas internas. As absorções em  $3695$  e  $3655\text{ cm}^{-1}$  (Figura 30) são referentes às hidroxilas externas e em  $3626\text{ cm}^{-1}$  a hidroxilas octaédricas internas. As hidroxilas da superfície interna estão voltadas para as cavidades interlamelares da caulinita.

A reação de intercalação destrói as interações inerentes da caulinita e forma novas interações das hidroxilas da superfície interna [26], sendo que essas absorções tiveram suas intensidades modificadas, provavelmente devido à remoção da matéria orgânica e ao procedimento de acidificação.

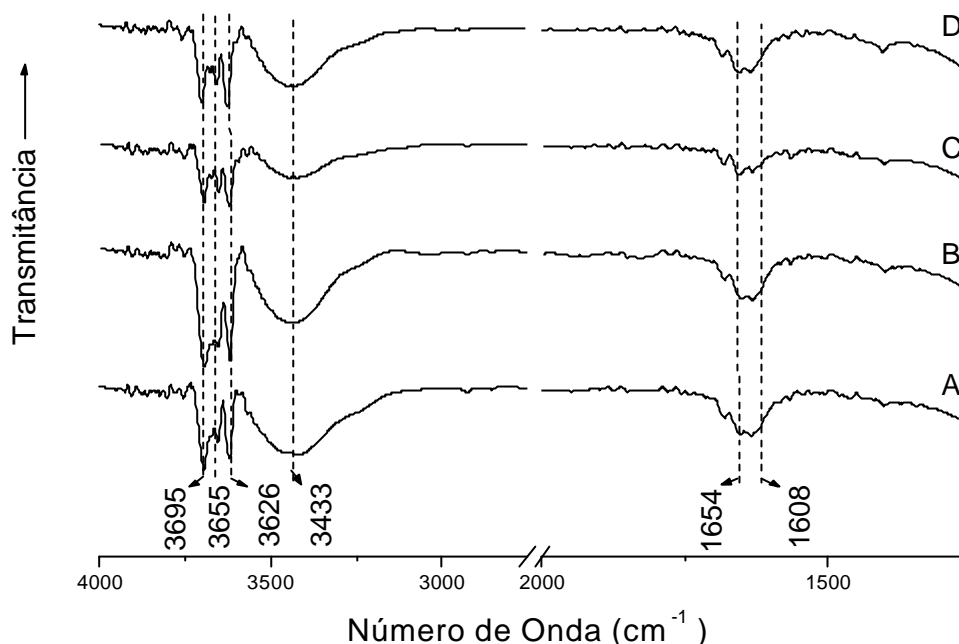


FIGURA 30 – Espectros de absorção na região do infravermelho para: A) caulim branco / natural; B) caulim branco / ácido; C) caulim cinza / natural e D) caulim cinza / ácido.

No processo de modificação ocorre adição da molécula de DMSO a partir da formação de interações de Van Der Waals do tipo ligação hidrogênio entre as hidroxilas das folhas octaédricas de alumínio e o oxigênio da sulfanila ( $S = O$ ). Esta interação existente no complexo caulinita / DMSO possuindo uma menor intensidade que a ligação hidrogênio existente na caulinita.

A banda em  $3433\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com ligações de hidrogênio, que teve sua intensidade modificada provavelmente devido ao aumento da capacidade hidrofílica da argila após a remoção da matéria orgânica, proporcionando à argila uma considerável capacidade de reter água. Segundo Hunt [27], as bandas em  $1654$  e  $1608\text{ cm}^{-1}$  são devido a uma forte interação OH.

Observa-se no espectro A (Figura 31) em  $3697\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de absorção, que segundo Vempati [12] estaria relacionada à interação do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila (OH) e os grupos sulfanila ( $S=O$ ) do dimetilsulfóxido.



Segundo Vempati[12] e Silverstein [28] as bandas que aparecem em 2935 e 3022  $\text{cm}^{-1}$  no espectro A também na Figura 31 são referentes a estiramento C–H. Evidencia-se também as bandas em 3419, 3502, 3539 $\text{cm}^{-1}$  referentes a absorção de água e bandas em 3620, 3662 e 3695  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionadas a estiramento OH da superfície interna das interações hidrogênio do tipo S=O---HO.

TABELA 9 – Bandas características de absorção na região do infravermelho observadas em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) em modo de transmitância da caulinita e as mesmas atribuídas por diferentes autores.

MODOS VIBRACIONAIS (Caulinita)	Observado na Caulinita (CB)	Observado na Caulinita (CC)	HUNT [27]	MACEDO [29]	HLAVAY [30]
Estiramento OH	3695	3695	3700	3700	3705
			3660	3670	3600
	3655 3626	3653 3622	3620	3650 3620	3630
H – OH	3426	3427	3440		
OH	1654	1670	1670		
	1608	1609			

Pode-se observar no espectro (A) da Figura 31, uma maior intensidade das bandas que ocorrem em 2935 e 3022 $\text{cm}^{-1}$  em relação ao espectro (B), que estão relacionadas ao estiramento de grupos C – H. Ocorre também uma maior intensidade nas bandas em 1633, 1654 e 1681 $\text{cm}^{-1}$ , que são referentes à deformação H – O – H acompanhada de transições rotacionais [31].

Observa-se na Figura 33, no espectro (A), bandas com maior intensidade em relação ao espectro (B), como por exemplo, a que ocorre em 3624 $\text{cm}^{-1}$  relacionada a estiramento do OH interno e outra ocorrendo em 3695 $\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento de OH livres da superfície interna, pode-se evidenciar também uma maior intensidade nas bandas de estiramento C – H que ocorrem em 2935 e 3022 $\text{cm}^{-1}$  [31].

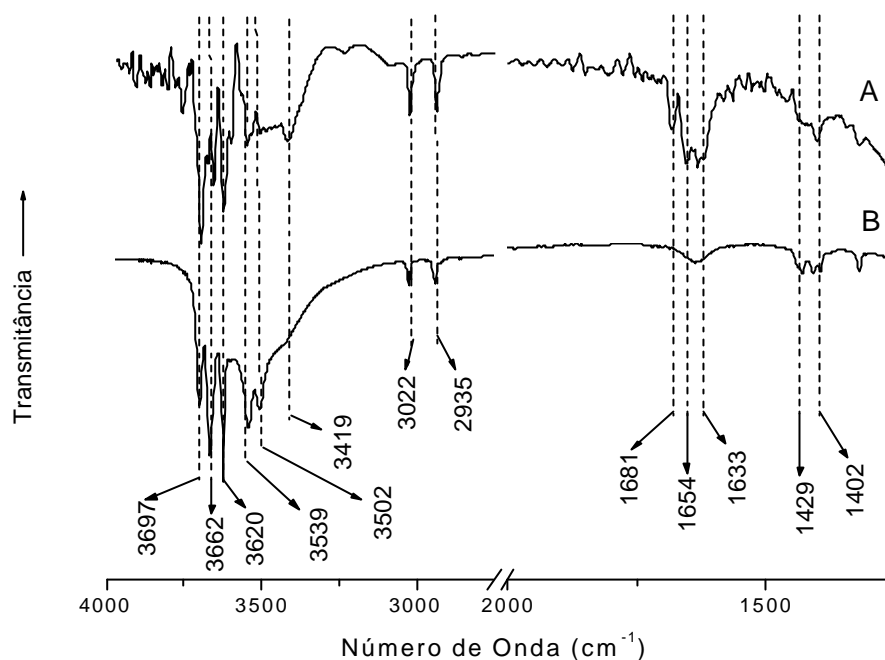


FIGURA 31 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim branco: A) ácido/DMSO e B) natural/DMSO.

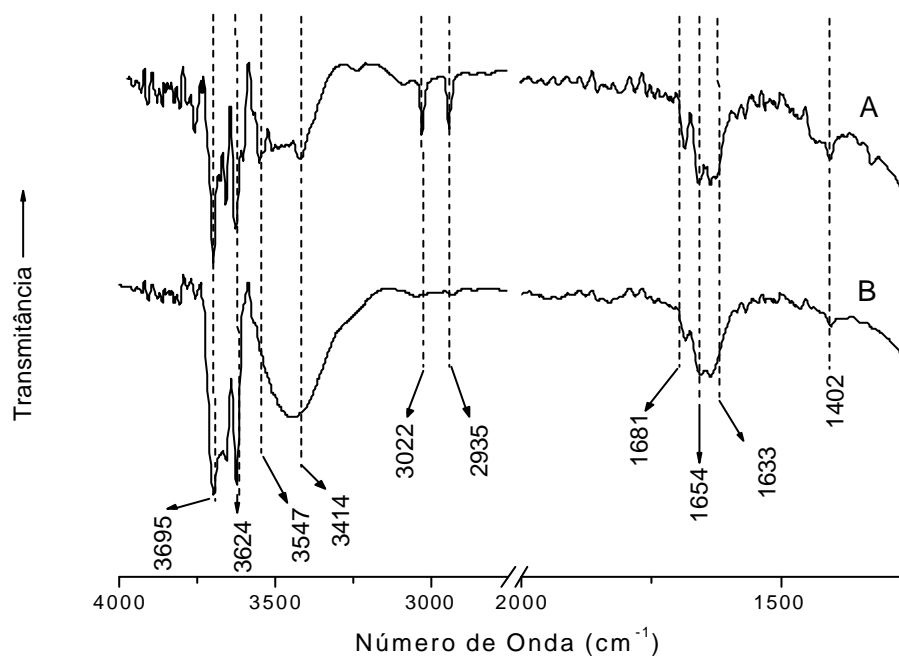


FIGURA 32 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim branco: A) ácido/DMSO e B) ácido.

TABELA 10 – Bandas características de absorção na região do infravermelho observadas em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) em modo de transmitância da caulinita e do CBH / DMSO e as mesmas atribuídas por Vempati [14].

MODOS VIBRACIONAIS (Caulinita)	Observado na Caulinita (Caulim Branco)	MODOS VIBRACIONAIS (CB / DMSO)	Observado no (CB / DMSO)	VEMPATI (CB / DMSO)
Estiramento OH	3695	S = O - - HO	3695	3695
	3624		3622	3621
	3547		3545 3502	
H – OH	3414	Estiramento C – H (Grupos $-\text{CH}_3$ )	3022	3022
			2935	2937
OH	1681			
	1654		1652	
	1402		1560	

Em  $1544$ ,  $1652$  e  $1680\text{cm}^{-1}$  (Figura 33 – espectro (A)) ocorrem bandas de deformação H – O – H (absorção de água) acompanhada de transições rotacionais e em  $1408\text{cm}^{-1}$  uma banda de estiramento do tipo Si – O ---- H – OH [31, 32].

Observa-se no espectro A (Figura 34), uma banda que ocorre em  $3624\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento OH interno ( $\text{Al}_2\text{O} - \text{H}$ ) e outra em  $3695\text{cm}^{-1}$ , referente a estiramento de OH livre da superfície interna ( $\text{Al}_2\text{O} - \text{H}$ ) [33, 32].

As bandas em  $2935$  e  $3022\text{cm}^{-1}$  são referentes a estiramentos do tipo C–H. As bandas que ocorrem em  $1544$  e  $1652\text{cm}^{-1}$  são resultantes das interações do tipo O–H [34, 33].

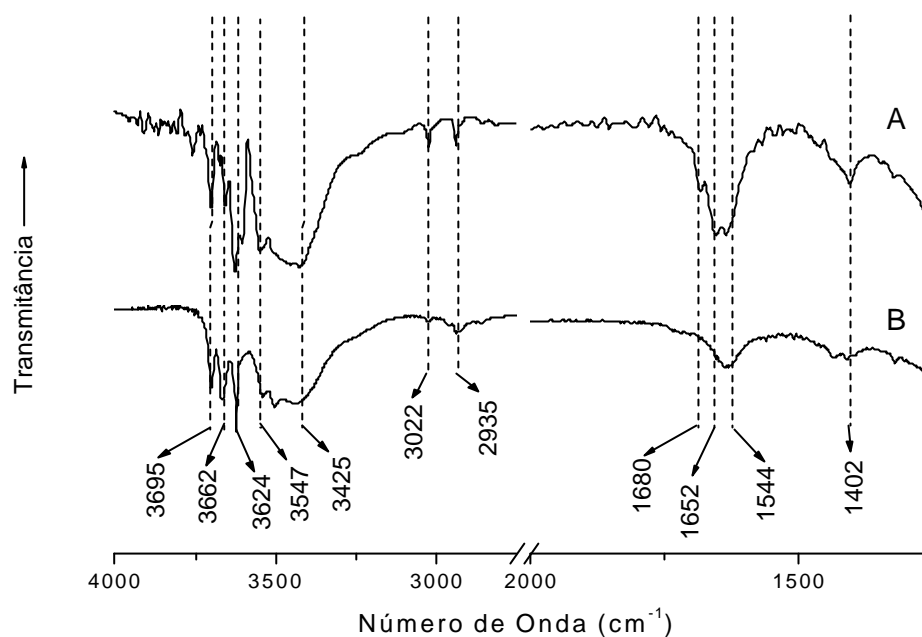


FIGURA 33 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim cinza: A) ácido/DMSO e B) natural/DMSO.

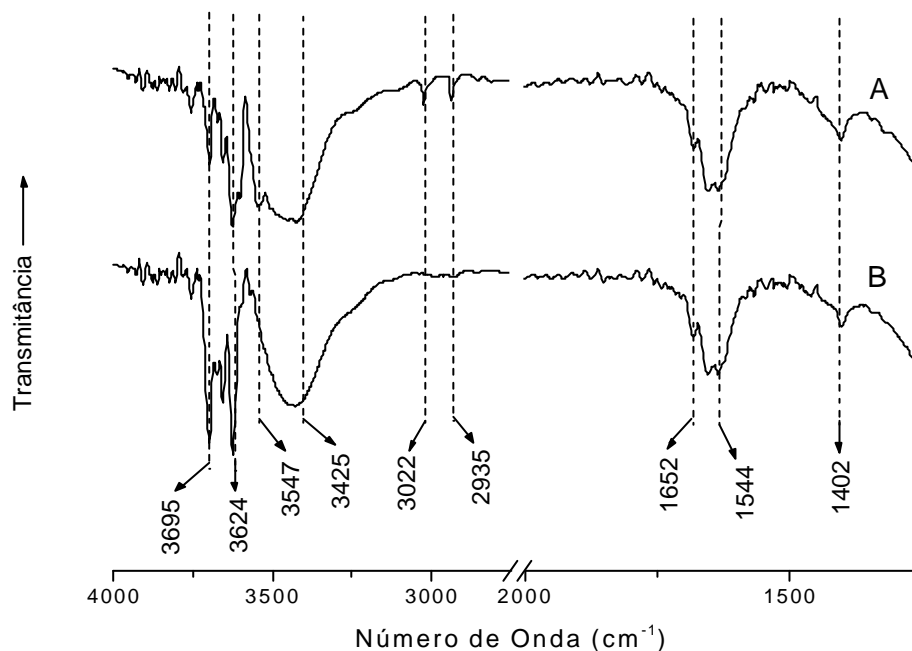


FIGURA 34 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o caulim cinza: A) ácido/DMSO e B) ácido.

TABELA 11 – Bandas características de absorção na região do infravermelho observadas em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) em modo de transmitância na caulinita e do CCH / DMSO e as mesmas atribuídas por Vempati [12].

MODOS VIBRACIONAIS (Caulinita)	Observado na Caulinita (Caulim Cinza)	MODOS VIBRACIONAIS (CC / DMSO)	Observado no (CC / DMSO)	VEMPATI (CC / DMSO)
Estiramento OH	3695	S = O - - HO	3697 3666	3695
	3624 3547		3620 3543 3504	3621
H – OH	3433	Estiramento C – H (Grupos -CH <sub>3</sub> )	3022	3022
			2335	
OH	1670			2937
	1544			
	1402			

### 2.3. CONCLUSÕES

- ✍ O caulim branco demonstrou possuir um teor de matéria orgânica irrelevante, enquanto que o cinza apresenta uma quantidade considerável, que interfere na capacidade de adsorção da argila, por isso deve ser removida.
- ✍ As análises de difração de raios – X comprovaram que realmente ocorreu intercalação com dimetilsulfóxido nas estruturas dos caulins branco e cinza.
- ✍ A etapa determinante nos processos termodegradativos do dimetilsulfóxido intercalado nas estruturas dos caulins, esta relacionada à quebra de interações hidrogênio diferenciadas entre caulim e DMSO, o que se relaciona à variação dos valores de energia de ativação.
- ✍ O caulim branco natural / DMSO apresentou maior valor de energia de ativação em relação ao caulim cinza natural, demonstrando assim uma maior estabilidade termodinâmica em processos termodegradativos do dimetilsulfóxido.
- ✍ O dimetilsulfóxido intercalado no caulim branco ácido apresentou valores um pouco mais elevados de energia de ativação em relação ao intercalado no caulim cinza ácido, possuindo desta forma uma maior estabilidade termodinâmica.
- ✍ Pode-se concluir com base nos resultados das análises realizadas, que o procedimento de obtenção da forma ácida teve grande relevância no aumento da estabilidade termodinâmica do dimetilsulfóxido intercalado em ambos os caulins.
- ✍ Conclui-se também que o caulim branco em relação ao cinza possui características mais consideráveis que o habilitam para ser utilizado como precursor na obtenção de adsorvente com maior eficiência, a partir da funcionalização com dimetilsulfóxido.

## 2.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jeffery, P.G. e Hutchison, D. 3a. ed. (1981): Pergamon. p. 379.
2. Silva, C.R., Nóbrega, J.A. e Blanco, T., *Decomposição de argilas em forno de microondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado*, Química Nova, (2005), **28**(1): p. 137-140.
3. Liu, J., Zhou, Z., Xu, Z. e Masliyah, J., *Bitumen–Clay Interactions in Aqueous Media Studied by Zeta Potential Distribution Measurement*, Journal of Colloid and Interface Science, (2002), **252**: p. 409–418.
4. Dinger, D., *Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de Potencial Zeta*, Cerâmica Industrial, (2006), **11**(3): p. 23-24.
5. Tombácz, E. e Szekeres, M., *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*, Applied Clay Science, (2006), **34**: p. 105–124.
6. Addai-Mensah, J., *Enhanced flocculation and dewatering of clay mineral dispersions*, Powder Technology, (2007).
7. EMBRAPA, *Manual de métodos de análise de solo*. 2<sup>a</sup>. ed. (1997), Rio de Janeiro. p.
8. Jeffrey, H., Bassett, J., Mendham, J., e Denney, R.C., *Vogel: Análise Química Quantitativa*. 5a. ed. Trad. Horácio Macedo. (1992), Rio de Janeiro: LCT. p. 629.
9. Lajunen, L.H.J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Royal Society of Chemistry. (1992), Cambridge. p.
10. Okumura, F., Cavalheiro, E.T.G. e Nóbrega, J.A., *Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectroscopia atômica em cursos de química analítica*, Química Nova, (2004), **27**: p. 832-836.
11. Lopes, P.C., *Expansão da estrutura de um caulim através da intercalação de dimetilsulfóxido para a pilarização com tetracloreto de zircônio: Estudo cinético de termodecomposição e acidez*. (2000), Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.

12. Vempati, R.K., et al., *Intercalation of kaolinite under hydrothermal conditions*, Journal Materials Science, (1996), **31**: p. 1255-1259.
13. Lopes, P.C., Dias, F.A., e da Silva, L.R.D., *Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide*, Materials Letters, (2003), **57**(22-23): p. 3397-3401.
14. da Silva, G., Mattos, E.C. e Nakamura, N.M., *Aplicação da calorimetria exploratória diferencial no estudo da cinética de transição alfa ----> beta*, Quím. Nova, (2004), **27**: p. 889-891.
15. Loila, A.R., *Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas*, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. (2006), Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
16. Ozawa, T., *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bull Chemical Society. Vol. 38. (1965), Japão. p. 91-1881.
17. Gondim, A.C.S., *Obtenção da zeólita analcima em condições hidrotérmicas utilizando caulim branco natural e uso como suporte na condensação do extrato bruto da Ipomoea Batatas (L) Lam.* (2000), Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
18. Santos, P.S., *Ciência e tecnologia das Argilas*. 2a. ed. Vol. 1. (1983), São Paulo: Edgar Blucher. p.
19. Mendes, A.R. e Airoidi, C. *Síntese e caracterização do polissilicato lamelar Magadeíta na forma sódica, ácida e intercalada*. 23a Reunião Anual da SBQ. 2000. Poços de Caldas, MG: Anais SBQ.
20. Gomes, C.F., *Argilas - O que são e para que servem*. (1986), Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian,. p.
21. Bursztyn, M.A.A., *Gestão ambiental: instrumentos e práticas*. Brasília: Edgard Blücher, (1994). 172p. (1994): Edgard Blücher. p. 172.
22. Brindley, G.W. e Brow, G., 30., *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X - Ray Identification Mineralogical Society*. (1984). p. 30.
23. Deng, Y., White, G.N., e Dixon, J.B., *Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite*, Journal of Colloid and Interface Science, (2002), **250**: p. 379-393.



24. Tsung-Han Ho, T.-S.L., Yih-Min Sun e Shieh, J.-Y., *Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins*, Polymer Degradation and Stability, (2006), **91**: p. 2347-2356.
25. Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M. e Bikiaris, D.N., *Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study*, Thermochemica Acta, (2005), **435**: p. 142–150.
26. Zhang, X. e Xu, Z., *The effect of microwave on preparation of kaolinite/dimethylsulfoxide composite during intercalation process*, Materials Letters, (2006).
27. Hunt, J.M., Whisher, M.P., e Bonham, L.C., Anal. Chemistry, (1950), **22**(12): p. 1478.
28. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., e Morrill, T.C.R.d.J., (1979), 65., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. (1979), Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan S.A. p. 65.
29. Macedo, J.C.D.o. 6o. Seminário Brasileiro de Catálise. 1991. Salvador - Bahia.
30. Hlavay, J. e Jonas, K., *Clay and Clay Minerals*. Vol. 25. (1977). p. 241.
31. Frost, R.L., Locos, O.B., Kristof, J. e Kloprogge, J.T., *Infrared spectroscopic study of potassium and cesium acetate-intercalated kaolinites*, Vibrational Spectroscopy, (2001), **26**: p. 33-42.
32. Qtaitat, M.A. e Al-Trawneh, I.N., *Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A, (2005), **61**: p. 1519–1523.
33. Letaief, S., Elbokl, T.A. e Detellier, C., *Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate*, Journal of Colloid and Interface Science, (2006), **302**: p. 254–258.
34. Elbokl, T.A. e Detellie, C., *Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite*, Journal of Physics and Chemistry of Solid, (2006), **67**: p. 950-955.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)