

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Adsorventes para acetona em cicloexano:
aplicações em polimerização de etileno**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maria Angélica Cardoso Gollmann

Porto Alegre

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Adsorventes para acetona em cicloexano: aplicações em polimerização de etileno

Maria Angélica Cardoso Gollmann

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Porto Alegre

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Adsorventes para acetona em cicloexano: aplicações em polimerização de etileno*, elaborada por Maria Angélica Cardoso Gollmann, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Comissão Examinadora:

Profa. Dr. Nara Basso

Profa. Dr. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Profa. Dr. Deborah Pinheiro Dick

Agradecimentos

*“É preciso força, pra sonhar e perceber,
que a estrada vai além do que se vê”*

Ao Prof. Dr. João Henrique por todos estes anos de orientação, amizade, aprendizado, paciência e aulas de português.

Às Profas. Dra. Nara Regina Basso, Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba e Dra. Deborah Pinheiro Dick, por comporem a banca examinadora.

À Braskem pelo financiamento do trabalho, em especial à Márcia e ao Marcelo, pelas contribuições a este estudo. Ao Instituto Uniemp, em especial a Juliana.

Ao SAMA (Minaçu, GO), Sr. William Bretas Linares pelo fornecimento de amostras de crisotila.

À Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato pela amizade, carinho, paciência, ensinamentos de SPME e disponibilidade de material de laboratório.

À Profa. Maria do Carmo, pela ajuda nos trabalhos, disponibilidade de tempo e material, sua paciência e carinho.

Às colegas do laboratório D-110 e E-207, Simone, Ariane, Isar pela amizade e disponibilidade.

Ao Renato pelas análises de Difração de Raios-X, sua paciência e disponibilidade.

Ao meu colega Adriano, pela ajuda no designe da dissertação e pela atenção dispensada, sempre me auxiliando, sempre disponível, um grande amigo. À Fabiana,

minha amiga querida, pelos chás, pela sua paciência, por ser tão doce, uma amiga inigualável. À Larissa, por me dar “aquela força” nas reações de polimerização, tu foste muito prestativa, muito obrigada mesmo, sem ti demoraria mais uns três meses para acabar tudo. À Daniela, que é amiga de tempos, me ajudou desde a graduação, emprestando computador, casa, pais. Dani querida, teu coração é gigante. Ao Carlos grande amigo, que me dá conselhos, me dá sustos, não tenho como agradecer todo o carinho que tu tens por mim. Ao Gilvan, pelos conselhos, cafés, conversas, ajudas no e-mail, no computador, companheiro de jogos no Linux, enfim mil e uma utilidades. À Carolzinha que é de uma doçura incrível, me ajuda muito, sempre presente na minha vida, sempre disponível, gosto muito de ti. Ao Fernando e a Adriana, não lembro de quem eu comecei a ser amiga antes, mas sei que os dois são pessoas incríveis que sempre me ajudaram muito. Ao Rodrigo pelo seu jeito único de ser, sempre engraçado, de bem com a vida, muito bom trabalhar contigo, ainda mais agora com a gaveta arrumada. À Paula querida (miss RBS), que mesmo longe está sempre presente. À Marlone, mãe da Alice, por todas as dicas e ajuda neste trabalho. À Silvia, pelas conversas, risadas, trilhas, tu és fantástica.

Aos demais colegas e ex-colegas do K-106, Douglas, Rubens, Betina, Maiara, Ariane, Eduardo, Carla, Estevan, Sheila, Marco, Diego, Renata e Cristiane pela amizade, toda ajuda prestada e paciência.

À Priscila, o maior presente que a química me deu, amiga única, não existe palavras para definir o carinho que tenho por ti. Te desejo tudo de melhor nesta vida e tudo que te desejo é, com certeza, pouco pelo que tu mereces. À Linéia, presente da Pri, uma pessoa fantástica, carinhosa, amiga, alegre, parceira de festas, sempre presente e disposta a ajudar. À Fernanda, minha prima, que me conhece desde antes de eu me conhecer, parceira de muitas festas, que está prestes a se tornar dinda, é muito bom saber que tu está sempre presente na minha vida. À Ane, que um dia ainda vai ser minha cunhada, te adoro amiga.

À minha mãe Tereza, ao meu pai Alcido por serem meus primeiros orientadores, por me mostrarem sempre o valor exato das coisas e o valor inigualável das pessoas e das verdadeiras amizades, amo vocês mais do que tudo nesta vida.

Aos meus irmãos Ricardo e Beto. O Ric está longe, mas tenho certeza que torce muito por mim, assim como desejo tudo de melhor pra ele. Ao Beto, meu

companheiro sempre, agora futuro dindo, obrigada por estar sempre presente, por ser parte da minha vida.

Ao meu namorado, Deze, pela sua paciência, por ter um coração tão bonito e por dar um sentido novo a minha vida.

E por último, mas mais importante que tudo, a Deus por colocar tantas pessoas maravilhosas em minha vida.

Resumo

No presente estudo, a capacidade de adsorventes potenciais (sílica, alumina, carvão, crisotila nativa e tratada) frente à adsorção de acetona em cicloexano foi avaliada segundo modelo de Langmuir e Freundlich. Nestes sistemas observa-se que o modelo de Langmuir é o que melhor representa o sistema, apontando para uma adsorção química em monocamada, onde carvão seria o adsorvente com a maior capacidade de interação, seguido por alumina, sílica, crisotila tratada e nativa.

Os adsorventes foram caracterizados através de técnicas de Análise porosimétrica (adsorção de nitrogênio), Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia molecular de Infravermelho (FT-IR e DRIFTS), Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise de Raios-X em Dispersão de Energia (SEM-EDX), onde se observaram as peculiaridades de cada adsorvente.

Nas reações de polimerização que visaram avaliar os adsorventes modificados com metal (sílica, crisotila nativa e tratada), observou-se que para sistemas suportados, os melhores resultados de polimerização – maiores atividades- ocorreram quando a sílica foi dopada com 10% de metal, independente do metal utilizado. Para o mesmo catalisador, tanto a crisotila tratada, quanto à nativa mostraram-se mais eficientes quando dopadas com 50% de metal.

A eficiência na utilização da técnica de Micro-Extração em fase sólida (SPME) em nosso sistema foi comprovada visto que os limites de detecção foram bastante baixos, possibilitando a avaliação da capacidade de retenção de acetona pelo adsorvente.

Abstract

In the present study, the capacity of potential adsorbents (silica, alumina, coal, native and treated chrysotile) front the adsorption of acetone in cyclohexane was evaluated according to Langmuir and Freundlich models. In these systems Langmuir model represents better the system, represented a chemical monolayer adsorption, where coal would be bigger adsorption capacity, followed by alumina, treated chrysotile, silica and native chrysotile.

The adsorbents characterized through porosimetry Analysis (nitrogen adsorption), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Infrared Spectroscopy (FT-IR and DRIFTS), Spectroscopy Electronic Microscopy in Energy Dispersion X-Ray (SEM-EDX) techniques, where was observed the adsorbents peculiarities.

In polymerization reactions was evaluated the metal modified adsorbents (silica, native and treated chrysotile), it was observed that supported systems, the betters polymerization results - bigger activities had occurred when silica was doped with 10% metal, independent of metal used. For same catalytic, as treated chrysotile, as long native chrysotile revealed better efficient when doped with 50% metal.

The efficiency in use of Solid-phase microextraction (SPME) technique in our system was proved with the low limits of detention, becoming possible the evaluation of acetone capacity of adsorbent retention.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Sumário | IX |
| Lista de figuras | 1 |
| Lista de tabelas | 3 |
| Lista de esquemas | 4 |
| Introdução | 5 |
| Revisão Bibliográfica | 8 |
| Capítulo 1 | 8 |
| 1.1 Adsorventes | 8 |
| 1.2 Adsorção Química e Física | 10 |
| 1.3 Mecanismos de Separação | 11 |
| 1.4 Isotermas de adsorção | 12 |
| 1.5 Adsorventes Comerciais | 15 |
| 1.6 Novos Adsorventes | 21 |
| 1.7 Emprego industrial de adsorventes | 23 |
| 1.8 Micro- extração em fase sólida (SPME) | 25 |
| Materiais e Métodos Experimentais | 30 |
| Capítulo 2 | 30 |
| 2.1 Reagentes e Materiais | 30 |
| 2.2 Procedimento Experimental | 32 |
| 2.2.1 Testes de adsorção | 32 |
| 2.2.2 Modificação dos adsorventes | 32 |
| 2.3 Reações de polimerização de etileno | 33 |
| 2.3.1 Reator de vidro | 33 |
| 2.4 Desenvolvimento de protocolo de pré-concentração (SPME) | 34 |
| 2.5 Procedimentos Analíticos | 35 |
| 2.5.1 Análise Cromatográfica | 35 |
| 2.5.2 Análise Porosimétrica (adsorção de nitrogênio) | 35 |
| 2.5.3 Difração de Raios-X (XRD) | 36 |
| 2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho (IR e DRIFTS) | 36 |
| 2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise de Raios-X em Dispersão de Energia (SEM-EDX) | 36 |
| Resultados e discussões | 37 |
| Capítulo 3 | 37 |
| 3.1 Características dos adsorventes | 37 |
| 3.1.1 Sílica | 38 |
| 3.1.2 Alumina | 40 |
| 3.1.3 Carvão | 40 |
| 3.1.4 Crisotila | 41 |
| Capítulo 4 | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1 Isotermas de adsorção em leito fixo..... | 48 |
| Capítulo 5 | 54 |
| 5.1 Modificação da sílica com metais..... | 54 |
| Capítulo 6 | 70 |
| 6.1 Modificação da crisotila tratada com metais..... | 70 |
| Capítulo 7 | 80 |
| 7.1 Reações de polimerização..... | 80 |
| 7.1.1 Contaminação de meio reacional..... | 80 |
| 7.1.2 Utilização de adsorventes em sistemas suportados contaminados..... | 83 |
| 7.1.3 Utilização de adsorventes modificados em sistemas suportados contaminados..... | 85 |
| Capítulo 8 | 90 |
| 8.1 Desenvolvimento de SPME para detecção de acetona em efluente industrial..... | 90 |
| 8.1.1 Amostra real..... | 90 |
| 8.1.2 Desenvolvimento da técnica de SPME para análise de acetona..... | 92 |
| 8.2 Utilização dos adsorventes e aplicação da técnica de SPME para análise de acetona..... | 95 |
| Conclusões | 97 |
| Bibliografia | 99 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: Número de publicações de pesquisas envolvendo adsorção e materiais adsorventes no período compreendido entre 1996-2006. Fonte de dados: Web of Science..... | 9 |
| Figura 3.1. Micrografias da sílica utilizada como adsorvente: a) 200 × e b) 10000 ×..... | 39 |
| Figura 3.2. Micrografias da alumina utilizada como adsorvente: a) 200 × e b) 10000 ×. | 40 |
| Figura 3.3: Micrografias do carvão utilizado como adsorvente; a) 200 ×, 10000 ×..... | 40 |
| Figura 3.4. Micrografias da crisotila nativa, magnitude: a) 200 ×, b) 27000 × e crisotila após o tratamento ácido, magnitude: a) 200 ×, b) 27000 ×. | 42 |
| Figura 3.5: Micrografia de mapeamento da crisotila nativa utilizado como adsorvente. | 43 |
| Figura 3.6. Difratoformas de <i>Raios-X</i> de crisotila nativa e crisotila tratada..... | 44 |
| Figura 3.7. Espectro de DRIFTS da crisotila nativa e da crisotila tratada. | 46 |
| Figura 4.1. Correlação entre a concentração de acetona inicial em solução com a concentração de acetona adsorvida pelos diferentes adsorventes. | 49 |
| Figura 4.2. Isotermas de adsorção de acetona sobre diferentes adsorventes..... | 50 |
| Figura 5.1. Micrografia da sílica modificada com Cu, magnitude: a) 200 ×, b) 1500 ×, c) 5000 × e d) 27000 ×..... | 57 |
| Figura 5.2. Micrografia de mapeamento da sílica modificada com Cu utilizada como adsorvente..... | 58 |
| Figura 5.3. Micrografias da sílica modificada com Ag, magnitude de: a) 200, b) 1500, c) 5000 e d) 27000 ×..... | 59 |
| Figura 5.4. Micrografia de mapeamento da sílica modificada com Ag utilizada como adsorvente..... | 60 |
| Figura 5.5. Micrografia da sílica modificada com: a) Cu (50%) e b) Ag (50%), ambas com magnitude de 20000 ×. | 61 |
| Figura 5.6. Difratoforma da sílica modificada com Cu (50%). | 63 |
| Figura 5.7. Difratoforma da sílica modificada com Ag (50%). | 64 |
| Figura 5.8. Teor de acetona adsorvida em sílicas modificadas com metais em função do teor de metal adicionado..... | 65 |
| Figura 5.9. Relação entre teor de metal adicionado na modificação da superfície da sílica e a razão entre áreas das bandas a 3650 e 1867 cm^{-1} | 66 |
| Figura 6.1. Micrografias da crisotila tratada modificada com Cu, magnitudes: a) 200 ×, b) 1500 ×, c) 10000 × e d) 27000 ×..... | 71 |
| Figura 6.2. Micrografia de mapeamento da crisotila tratada modificada com Cu. | 72 |
| Figura 6.3. Micrografias da crisotila tratada modificada com Ag, magnitudes de: a) 200, b) 1500, c) 10000 e d) 27000 ×. | 73 |
| Figura 6.4. Micrografia de mapeamento da crisotila tratada modificada com Ag. | 74 |
| Figura 6.5. Difratoforma da crisotila tratada modificada com Cu (50%). | 75 |
| Figura 6.6. Difratoforma da crisotila tratada modificada com Ag (50%). | 76 |
| Figura 6.7. Teor de acetona adsorvida pelas crisotila modificadas com metais..... | 77 |
| Figura 7.1. Atividade catalítica de sistemas Ziegler-Natta não suportados e suportados na polimerização de etileno frente a teores crescentes de acetona. | 81 |
| Figura 7.2. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, com solvente contaminado percolado pelos diversos adsorventes..... | 84 |
| Figura 7.3. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, com solvente percolado através de sílicas modificadas..... | 85 |

| | |
|---|----|
| Figura 7.4. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $TiCl_4/MgCl_2$, com solvente percolado através de crisotilas tratadas modificadas..... | 86 |
| Figura 7.5. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $TiCl_4/MgCl_2$, com solvente percolado através de crisotilas nativas modificadas..... | 88 |
| Figura 8.1. Perfil cromatográfico de eluente cicloexano, coletado em dois pontos da planta industrial. | 91 |
| Figura 8.2. Efeito da natureza da fibra na pré-concentração de acetona. [acetona] = 1 ppb; Tamostragem = 40 °C; texposição = 15 min; tdessorção = 1 min..... | 92 |
| Figura 8.3. Efeito do tempo de exposição na pré-concentração da acetona. [acetona] = 1 ppb; Tamostragem = 40 °C; tdessorção = 1 min. | 93 |
| Figura 8.4. Efeito da temperatura de exposição da fibra na pré-concentração da acetona. [acetona] = 1 ppb; texposição = 15 min; tdessorção = 1 min..... | 94 |
| Figura 8.4. Curva de calibração de acetona em cicloexano para fibra 75µm Carboxen/PDMS (R = 0,9913, na faixa de 0,1 a 2,5 ppm)..... | 95 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1: Exemplos de adsorventes comerciais e processos adsorventes utilizados. | 20 |
| Tabela 1.2. Exemplos de separações e purificações aplicadas a novos adsorvente | 21 |
| Tabela 3.1. Características texturais dos adsorventes estudados determinados pela adsorção de N ₂ e calculados pelo método BET..... | 37 |
| Tabela 3.2. Resultados de EDX em termos de % atômica para a amostra de carvão..... | 41 |
| Tabela 3.3. Resultados de EDX em termos de razão atômica para a amostra de crisotila, nativa e tratada..... | 43 |
| Tabela 3.4. Atribuições de bandas, do Espectro de FTIR, das amostras de crisotila nativa e crisotila tratada..... | 47 |
| Tabela 4.1. Isotermas de Freundlich e Langmuir e suas formas lineares..... | 51 |
| Tabela 4.2: Fator de correlação (R) dos materiais adsorventes estudados..... | 52 |
| Tabela 4.3. Parâmetros de isotermas obtidos através de métodos lineares..... | 53 |
| Tabela 5.1. Resultados de análise de S _{BET} das sílicas modificadas com Cu e Ag..... | 56 |
| Tabela 5.2. Resultados de EDX das sílicas modificadas com Cu em termos de razão atômica..... | 58 |
| Tabela 5.3. Resultados de EDX das sílicas modificadas com Ag, em termos de razão atômica..... | 60 |
| Tabela 5.4. Razão M/Si (M = Cu, Ag) na sílica modificada com 50% de metal..... | 62 |
| Tabela 5.5. Número de onda ($\nu_{C=O}$ cm ⁻¹) da banda de C=O da acetona adsorvida na sílica pura e sílica modificada com Cu. Resolução: 4 cm ⁻¹ | 67 |
| Tabela 5.6. Número de onda ($\nu_{C=O}$ cm ⁻¹) da banda de C=O da acetona adsorvida na sílica pura e sílica modificada com Ag. Resolução: 4 cm ⁻¹ | 67 |
| Tabela 6.1. Análise das propriedades texturais da crisotila tratada, posteriormente modificada com Cu e Ag..... | 70 |
| Tabela 6.2. Resultados de EDX das crisotilas tratada modificadas com Cu em termos de razão atômica..... | 72 |
| Tabela 6.3. Resultados de EDX das crisotilas tratada modificadas com Ag em termos de razão atômica..... | 75 |
| Tabela 6.4. Número de onda ($\nu_{C=O}$) banda da carbonila da acetona adsorvida na crisotila tratada e crisotila tratada dopada com Cu. Resolução: 4 cm ⁻¹ | 78 |
| Tabela 6.5. Número de onda ($\nu_{C=O}$) da banda da carbonila da acetona adsorvida na crisotila tratada e crisotila tratada dopada com Ag. Resolução: 4 cm ⁻¹ | 78 |
| Tabela 8.1. Percentagem de acetona adsorvida, 50 ppm de acetona..... | 96 |

Lista de Esquemas

| | |
|---|----|
| Esquema 1. Isoterma de adsorção de equilíbrio..... | 14 |
| Esquema 2. Grupos oxigenados contidos sobre a superfície do carvão ativado..... | 16 |
| Esquema 3. Três tipos de grupos silanol (hidroxilas) na sílica..... | 17 |
| Esquema 4. Tipos diferentes de grupos OH na superfície da alumina, onde os termos Td e Oh significam tetraédrica e octaédricamente coordenado ao Al..... | 18 |
| Esquema 5. Dispositivo utilizado em SPME (a), fibra com sólido adsorvente (b)..... | 26 |
| Esquema 6. Sistema da dessorção por injeção térmica no CG por SPME..... | 27 |
| Esquema 7. Sistema de SPME: (a) <i>headspace</i> e (b) imersão direta na amostra..... | 28 |
| Esquema 8. Reator utilizado para polimerização a baixa pressão..... | 34 |
| Esquema 9. Interação da acetona com a superfície da: (I) sílica, (II) alumina..... | 55 |
| Esquema 10. Interação da acetona com a superfície da sílica modificada com: (I) Cu e (II) Ag..... | 55 |
| Esquema 11. Interação da acetona sobre a superfície da: (I) sílica, (II) sílica modificada com metal (M^+)..... | 68 |
| Esquema 12. Sítios ativos de sistemas Ziegler-Natta: (I) suportados e (II) não suportados..... | 82 |
| Esquema 13. Coordenação da acetona aos sítios disponíveis de sistemas Ziegler-Natta: (I) suportados e (II) não suportados..... | 82 |

Introdução

Poliiolefinas são polímeros produzidos a partir de moléculas de alquenos (etileno, propileno, buteno) e atualmente constituem a classe de polímeros mais comercializada, principalmente devido ao conjunto de propriedades capazes de ser conferidas à matéria, tais como flexibilidade, estiramento, leveza, estabilidade, impermeabilidade, além de sua ótima capacidade de processamento. A Conferência Global de Polietileno do ano de 2004, na Suíça, previa que até o ano de 2010 a capacidade mundial de polietileno (PE) deverá ultrapassar a marca de 88,2 milhões de toneladas. Por sua vez, o consumo deverá crescer a uma taxa de 3,2% ao ano, atingindo 77,3 milhões de toneladas no final de 2010.

Uma das vias utilizadas para produção de poliolefinas faz uso de catalisadores Ziegler-Natta. O Brasil conta atualmente com três pólos petroquímicos que utilizam tecnologia Ziegler-Natta. Catalisadores Ziegler-Natta são extremamente sensíveis a uma variedade de compostos orgânicos e à umidade. Em um caso específico, a planta de companhia petroquímica Políteno (Atual Braskem), localizada no Pólo Petroquímico de Camaçari (BA), constatou que muitas vezes a redução de atividade catalítica estava associada à presença de acetona, subproduto da decomposição de ácido pelargônico (ácido nonóico), empregado no processo para interromper a reação catalítica. Para catalisadores Ziegler-Natta, traços de acetona na faixa de ppb já são responsáveis pela perda significativa da atividade catalítica no meio reacional. Nas plantas, a remoção de contaminantes do solvente, na etapa de reciclagem, é realizada através de torres recheadas com material adsorventes, tais como alumina e sílica. Esses adsorventes

devem ser capazes de apresentar grande eficiência e seletividade de adsorção, baixo custo e capacidade de regeneração. Portanto, o estudo de adsorventes mais seletivos (eficientes) na remoção de contaminantes potencialmente presentes em efluentes de plantas de polimerização é um tema relevante de investigação. Embora operadores de plantas disponham de um grande conhecimento tácito dos limites de tolerância de contaminantes, bem como os períodos de troca dos adsorventes das torres de reciclagem, detalhes do comportamento específico desses adsorventes frente aos contaminantes não são comumente fornecidos pelos licenciadores de processos. Assim, pareceu-nos relevante realizar um estudo sistemático, investigando o comportamento de adsorventes comerciais, modificados (dopados com metal) ou não, frente à adsorção de acetona em solvente alifático, mais precisamente, cicloexano, uma vez que esse é um dos solventes comumente empregados em processos de polimerização. No mesmo sentido se buscou uma metodologia analítica capaz de detectar a presença de acetona em cicloexano, visto que as análises de rotina não eram capazes de detectar o contaminante devido a sua baixa concentração.

Desta forma, o objetivo da presente dissertação foi:

Investigar o efeito do uso de adsorventes inorgânicos, modificados ou não, na retenção de acetona em cicloexano contaminado, utilizado como solvente em reações de polimerização de etileno.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar as isotermas de adsorção de acetona em cicloexano por fases inorgânicas (sílica, alumina, etc.).
- Correlacionar propriedades texturais e químicas dos adsorventes comerciais e modificados com a capacidade de adsorção de acetona em cicloexano.
- Avaliar a eficiência de retenção dos adsorventes frente à atividade catalítica em reações de polimerização de etileno, em sistemas suportados e não suportados.

- Avaliar a técnica de SPME na otimização do método de detecção de acetona em cicloexano nos sistemas estudados.

Na presente dissertação, o Capítulo 1 apresentará uma revisão de aspectos relacionados à adsorventes, adsorção física e química, mecanismos de separação, isotermas de adsorção, adsorventes comerciais, novos adsorventes, emprego industrial dos adsorventes e micro-extração em fase sólida. No capítulo 2, detalhes experimentais são apresentados. Os resultados obtidos são discutidos nos capítulos seguintes. No capítulo 3 é apresentada a caracterização dos adsorventes. O capítulo 4 aborda o estudo das isotermas de adsorção aplicadas aos adsorventes estudados. Os capítulos 5 e 6 abordam a modificação, caracterização e ensaios de adsorção da sílica e da crisotila, respectivamente. O capítulo 7 apresenta os resultados de aplicação dos adsorventes em reações de polimerização. O capítulo 8 apresenta a avaliação da técnica de microextração em fase sólida, como instrumento de otimização da detecção de acetona a níveis de traços. Finalmente, o último capítulo reúne as principais conclusões obtidas no presente trabalho.

Revisão Bibliográfica

1.1 Adsorventes

Separação pode ser definida como um processo que transforma uma mistura de substâncias em dois ou mais produtos que diferem entre si na composição. [1] Normalmente, as etapas de separação são as que acarretam os maiores custos nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica. Para inúmeros processos, a separação é realizada através de um agente de separação de massa. [1] O agente de separação de massa para adsorção é o adsorvente ou sorbente. Dessa forma, o desempenho de qualquer separação ou purificação que se dê através de utilização de um adsorvente é determinado diretamente pela capacidade e especificidade do adsorvente utilizado no processo.

Devido aos progressos realizados no desenvolvimento de processos cíclicos, a adsorção torna-se hoje a chave de inúmeros processos de separação realizados industrialmente. O processo de adsorção é geralmente utilizado em colunas empacotadas, com partículas sorventes, ou com um leito de adsorvente. O alto poder de separação deve-se ao contato contínuo e ao equilíbrio que se formam entre o fluido e a fase adsorvente. Cada equilíbrio que se forma equivale a um prato teórico no processo de separação. Costuma-se atingir centenas de estágios de equilíbrio, mesmo

trabalhando-se com uma coluna pequena, o que permite a aplicação de adsorventes em processos de separação.

Atualmente existem inúmeros adsorventes comerciais, empregados rotineiramente em processos de separação. Além disso, as duas últimas décadas têm mostrado uma explosão no desenvolvimento de novos materiais adsorventes. Exemplo disso é o crescimento do número de publicações sobre essa temática na última década. Conforme representado na **Figura 1.1**, com base em pesquisas publicadas segundo o banco de dados *Web of Science*¹.

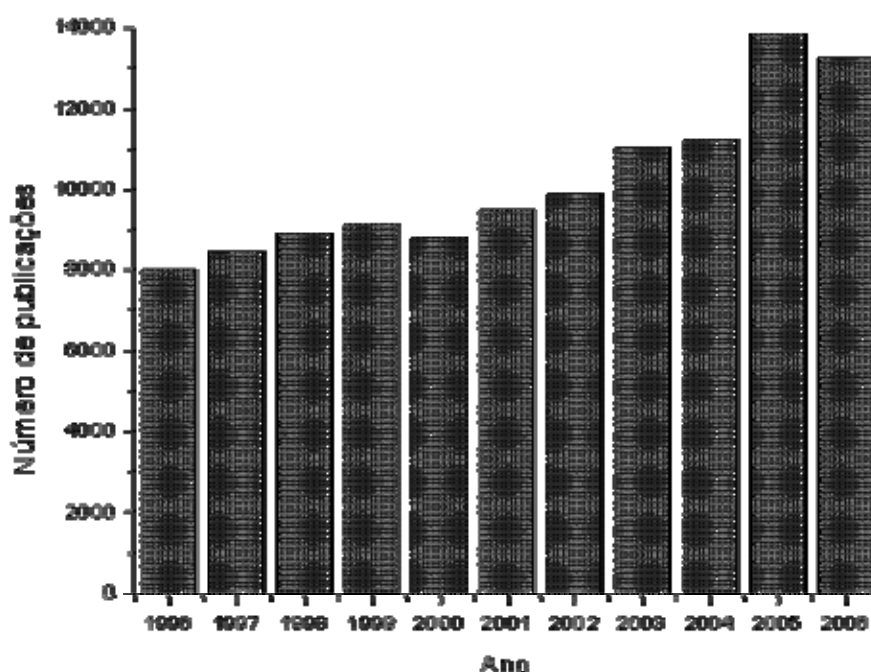


Figura 1.1: Número de publicações de pesquisas envolvendo adsorção e materiais adsorventes no período compreendido entre 1996-2006. Fonte de dados: Web of Science.

De acordo com a **Figura 1.1**, os últimos dois anos registraram um aumento significativo em termos de número de publicações. Esses dados revelam que o estudo de adsorventes é ainda um campo relevante e atual. As aplicações futuras dos adsorventes são, no entanto, limitadas à avaliação e descoberta de novos e melhores adsorventes. O

¹ Pesquisa realizada no banco de dados *Web of Science*, disponível em <http://portal.isiknowledge.com/> e acessado em 03.05.2007.

adsorvente ideal, “feito sob medida”, deve ter como principal atributo a seletividade. O desenvolvimento de adsorventes mais seletivos e com maior capacidade deve implicar melhores processos industriais.

1.2 Adsorção Química e Física

O processo de adsorção pode ser definido como a associação de um composto (adsorbato) a uma superfície (adsorvente), usualmente em um sistema líquido/sólido ou vapor/sólido, enquanto absorção envolve a redistribuição de um composto, presente inicialmente em meio aquoso, para dentro de um volume em determinado material. [2] Um fenômeno de superfície pode ocorrer tanto através de adsorção, quando de absorção, ou até mesmo, por uma combinação desses dois fenômenos. Nestes casos, o termo sorção é comumente utilizado, visto que o mecanismo específico com o qual ocorre o processo não pode ser completamente elucidado. [3]

No caso da adsorção, as moléculas ligam-se, essencialmente, de duas maneiras a uma superfície sólida: através da adsorção física e da adsorção química. Na adsorção física, também denominada de fisissorção, há interações do tipo de van der Waals (interações de dispersão ou interações dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorbato e o adsorvente. Estas interações são de longo alcance, porém fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é fisicamente da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Essa energia pode ser absorvida como vibrações de rede do adsorvente e dissipadas como movimento térmico. Uma molécula que se desloca sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida. Valores típicos de entalpia para o processo de adsorção física estão na faixa de 20 kJ mol^{-1} . [3] Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper ligações químicas, e por isso, uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos, força atuante na superfície do material adsorvente.

Na adsorção química, também chamada quimissorção, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (covalentes ou iônicas) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. O processo conduz à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorbato é menor na adsorção química do que na adsorção física. Neste caso, os

valores de entalpia estão na faixa 200 kJ mol⁻¹. [3] O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua de estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada). [4]

1.3 Mecanismos de Separação

O processo de separação é realizado através de três mecanismos: estérico, cinético ou de equilíbrio. O efeito estérico é devido às propriedades morfológicas, próprias de zeólitas, por exemplo, devido à uniformidade e abertura do tamanho da estrutura cristalina. Neste mecanismo de separação, somente pequenas e determinadas moléculas podem se difundir dentro do adsorvente, sendo outras moléculas totalmente excluídas, pois o tamanho do poro necessita ser precisamente o mesmo da molécula alvo para que esta seja separada das demais moléculas.

A separação cinética é realizada em virtude da diferença da razão de difusão de diferentes moléculas. Embora este tipo de separação tenha somente aplicações limitadas, existe potencial para inúmeras outras, sendo uma opção a ser considerada quando a separação por equilíbrio não é possível. A separação do ar é um bom exemplo no qual a separação cinética complementa a separação de equilíbrio.

A maioria dos processos opera através de equilíbrio de adsorção e, conseqüentemente, são chamados de processos de separação e equilíbrio. Para este processo de separação, o ponto inicial a ser analisado é a propriedade fundamental da molécula alvo, ou seja, a molécula que será adsorvida (em preferência às outras moléculas presentes na mistura) em termos de: polarizabilidade², susceptibilidade magnética³, momento de dipolo⁴ e momento de quadrupolo⁵. Adsorventes polares com

² A polarização ocorre quando uma extremidade de uma ligação é mais positiva que outra. Este efeito é conseqüência de atração de elétrons (em virtude da eletronegatividade) que se transmite através do espaço e através das ligações das moléculas. [5]

³ A susceptibilidade magnética é uma característica intrínseca de cada material e sua identidade está relacionada com a estrutura atômica e molecular. As substâncias são afetadas, em maior ou menor grau, por campos magnéticos externos. A susceptibilidade magnética é definida como:

$$\chi = M/H$$

onde M é a magnetização (ou momento magnético total) da amostra e H, a força do campo magnético aplicado.[6]

área específica elevada (por exemplo, alumina, sílica-gel e zeólitas) podem ser desejáveis para uma molécula alvo que possui um grande momento de dipolo (e alta polarizabilidade). Se a molécula alvo tem grande momento de quadrupolo, adsorventes que possuem superfície com alto gradiente de campo elétrico são requeridos. Zeólitas são os únicos adsorventes com cargas negativas dispersas sobre toda sua superfície. Cátions com alta valência (carga) e raio iônico pequeno podem resultar em fortes interações nestas superfícies.

A discussão acima se aplica somente a ligações entre a molécula alvo e o sítio de adsorção. A molécula alvo também interage com outros átomos na superfície do poro. Essas interações, embora secundárias, mas podem vir a ser importantes.

1.4 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas. Um possível procedimento experimental pode ser realizado ao se colocar a solução (ou gás) contendo moléculas do componente a ser adsorvido em contato com diferentes massas do adsorvente até que o equilíbrio seja atingido. Após o equilíbrio ter sido atingido, determina-se a concentração de adsorbato em solução (C_e) e a quantidade de material adsorvido (q_e). As curvas obtidas quando se relaciona C_e e q_e descrevem as isotermas de adsorção e mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluída e no adsorvente em determinada temperatura. As isotermas de adsorção podem apresentar diversas formas e fornecem informações importantes como o tipo e a intensidade da adsorção entre adsorbato e o adsorvente. Considere-se a superfície de um sólido adsorvente (S), onde existem sítios potencialmente ativos para a adsorção, e ao

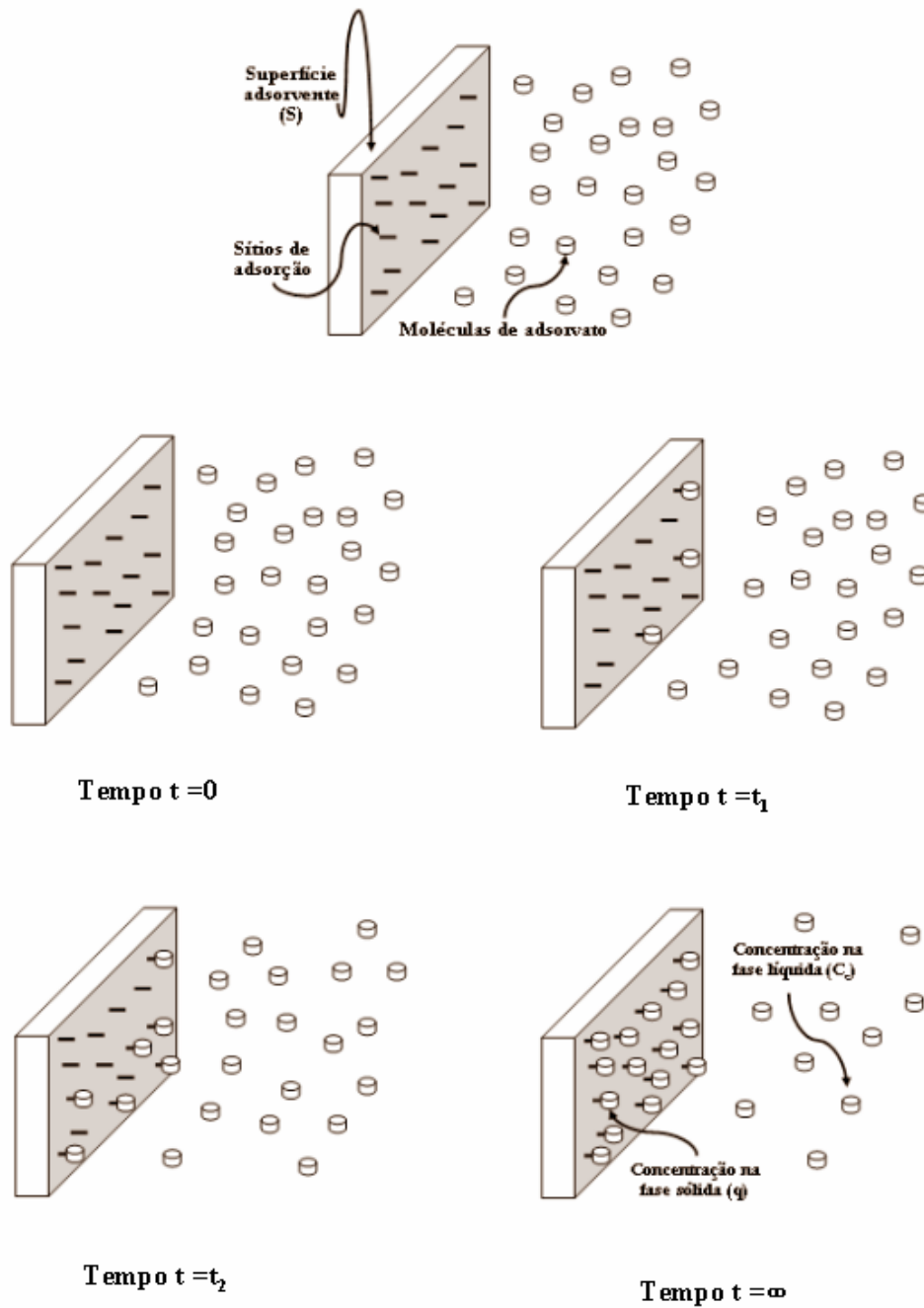
⁴ Momento de dipolo é uma propriedade física que pode ser medida experimentalmente. Define-se como sendo o módulo da carga em unidade eletrostática (uec) pela distância entre elas em centímetros (m). Momento de dipolo = carga (em uec) X distância (cm).

$$\mu = e \times d$$

Exemplo: a molécula de cloreto de hidrogênio tem uma extremidade parcialmente positiva e uma extremidade parcialmente negativa e é, por isso, um dipolo possuindo um momento de dipolo. [5]

⁵ O momento de quadrupolo é um parâmetro que descreve a distribuição de carga elétrica em uma molécula. Pode ser criado pela sobreposição de dois dipolos elétricos, um quadrupolo pode ser representado como dois dipolos com orientação antiparalela. [7]

qual é acrescentada uma solução de concentração conhecida do adsorbato (**Esquema 1**). O tempo inicial ($t=0$) é o instante no qual a solução contendo adsorbato é colocada em contato com o adsorvente. No instante seguinte ($t=1$), algumas moléculas do adsorbato ocupam sítios livres na superfície do adsorvente. No instante ($t=2$), mais moléculas de adsorbato ocupam outros sítios no sólido adsorvente. Esse processo será contínuo, até que todos os sítios livres da superfície do material adsorvente estejam ocupados por moléculas que anteriormente estavam contidas na solução ($t=\infty$). Nesse instante, o equilíbrio é atingido. A concentração do adsorbato na interface líquido/sólido (C_e) é expressa em mg/L, $\mu\text{g/L}$, etc. A concentração do adsorbato na fase sólida (q) é expressa como uma relação massa/massa (g/kg, mg/g, etc). [8]



Esquema 1. Isoterma de adsorção de equilíbrio.

As isotermas derivadas teórico ou empiricamente podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. Dentre os modelos mais utilizados no estudo de adsorção podemos citar: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmelt, Teller (BET). [4] As isotermas de Langmuir e Freundlich são

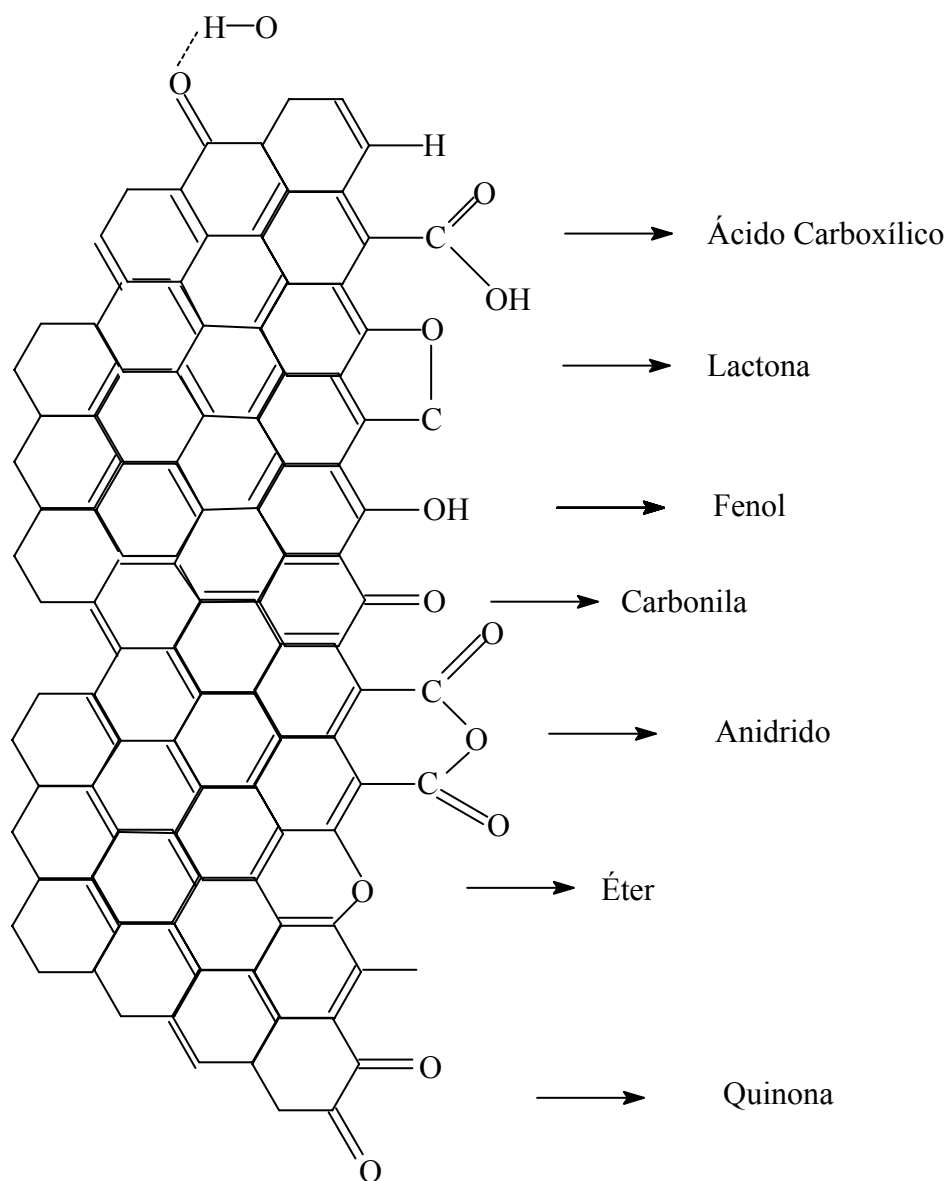
detalhadas a seguir, uma vez que serão usadas na modelagem de nossos sistemas de adsorção.

1.5 Adsorventes Comerciais

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são: o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as zeólitas. [9]

O carvão ativado tem sido utilizado para praticamente todos os propósitos adsorventes. Trata-se de um adsorvente de caráter hidrofóbico. Sua utilização teve início na indústria de açúcar na Inglaterra em 1794 para descolorir o xarope de açúcar. Contudo, o maior desenvolvimento ocorreu durante a Primeira Guerra Mundial, onde o carvão ativado foi utilizado na remoção de agentes químicos do ar. A utilização comercial do carvão ativado iniciou em 1930. [10] O carvão ativado do qual se faz uso é obtido basicamente através de duas etapas. Primeiro é realizada a carbonização pela pirólise do precursor, que consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473 K. O processo subsequente, segunda etapa, é a ativação. Este processo envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente com o precursor carbonizado, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673 K. A etapa de ativação é fundamental, pois nela será promovido o aumento da porosidade do carvão. [11]

O carvão é um adsorvente bastante empregado em pesquisas [12-15], devido a sua grande eficiência como adsorvente. Normalmente apresenta uma elevada área específica, próxima a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, essencial para a presença de microporos. Embora a química do carvão ainda necessite de uma melhor compreensão, existem evidências de grupos aromáticos CH e inúmeros grupamentos ácidos e básicos. Na sua superfície podem ser observados ácido carboxílico, lactona, lactol e grupos hidroxila, caracterizados como ácidos fracos. As propriedades básicas são ainda menos compreendidas; observam-se a presença de quinona, cetonas cíclicas e grupos éter, assim como elétrons π provenientes de anéis aromáticos. [9] Os grupamentos possivelmente contidos na superfície do carvão são apresentados no **Esquema 2**.

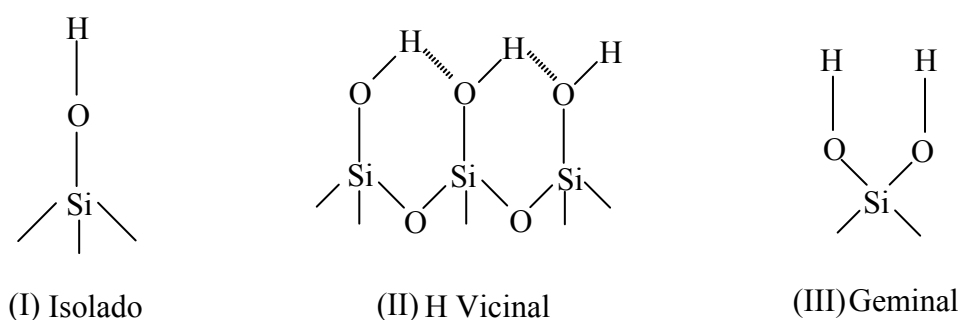


Esquema 2. Grupos oxigenados contidos sobre a superfície do carvão ativado.

A superfície do carvão possui afinidade com substâncias de caráter orgânico, conferindo-lhe sua principal aplicação atual, a descontaminação de água destinada ao consumo humano.

A sílica-gel comercial é um adsorvente mesoporoso (também pode ser microporoso e macroporoso), o qual possui geralmente poros mais largos que 20 Å. Sílica gel pode ser formada por duas rotas: (i) polimerização do ácido silício, e (ii)

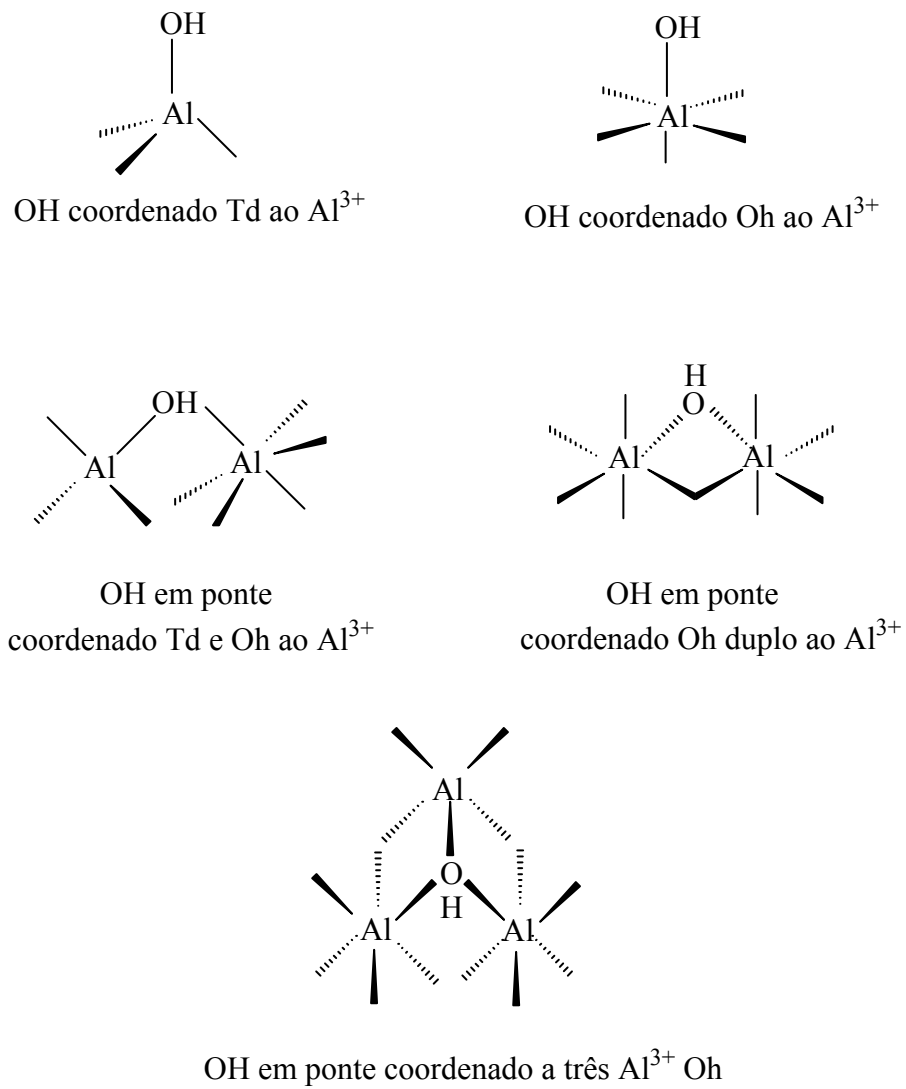
agregação com partículas de sílica coloidal. A sílica gel geralmente possui uma alta área específica na faixa de 750-850 m²/g e o diâmetro de poro médio se encontra na faixa de 22-26 Å. [9] A superfície química da sílica é dominada por grupos hidroxilas, ou silanóis (Si-OH). Os grupos silanol participam do processo de adsorção de água e de compostos orgânicos. Essas características tornam a sílica gel um material bastante utilizado para suporte [16-17] e para adsorção de compostos orgânicos. [18-19] Os três principais tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica são apresentados no **Esquema 3**.



Esquema 3. Três tipos de grupos silanol (hidroxilas) na sílica.

A alumina ativada é constituída de óxido de alumínio e é comumente obtida da bauxita (Al₂O₃.3H₂O). A produção comercial de alumina ativada é realizada exclusivamente através da desidratação térmica ou ativação do alumínio trihidratado, Al(OH)₃. Também se tem conhecimento de um processo da Bayer, no qual a alumina é extraída através de uma solução aquosa caustica da bauxita.

A alumina possui uma área específica na faixa de 300-350 m²/g. Geralmente se observa na sua superfície um considerável número de poros com tamanhos maiores do que 50 Å. [9] Pesquisas recentes demonstram a importância deste adsorvente na remoção de compostos orgânicos da água. [20-22] A estrutura química da alumina é mais complicada do que a da sílica porque varia de acordo com a temperatura utilizada no processo de fabricação, modificando sua porosidade e forma. Cinco tipos de grupamentos hidroxila podem estar presentes na superfície da alumina [23], **Esquema 4**.



Esquema 4. Tipos diferentes de grupos OH na superfície da alumina, onde os termos Td e Oh significam tetraédrica e octaedricamente coordenado ao Al.

A aplicação industrial mais importante da alumina é a desidratação de correntes gasosas e em algumas purificações específicas de correntes líquidas.

A grande maioria das peneiras moleculares são zeólitas, termos que praticamente eram sinônimos até o surgimento de outros tipos de peneiras moleculares como as alumino-fosfatadas e as peneiras moleculares de carvão. Zeólitas são alumino-silicatos de estrutura cristalina e porosa, de ocorrência natural ou sintetizadas em laboratório. A estrutura cristalina das zeólitas é formada pela união de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- que formam poliedros característicos. Estes poliedros arranjam-se tridimensionalmente dando origem a poros de dimensões moleculares e uniformes. Como o grupo AlO_4^- apresenta excesso de cargas negativas a estrutura é compensada eletronicamente por íons positivos (Na^+ , Ca^+ , por exemplo). As diferentes configurações tridimensionais e a presença de diferentes cátions de compensação determinam uma grande quantidade de tipo de zeólitas, cada uma com seu diâmetro de poro característico. O surgimento e posterior desenvolvimento deste tipo de material possibilitaram um grande impulso nos processos de separação por adsorção, uma vez que apresentam um tamanho de poro bem definido, podendo o material ser seletivo à adsorção de uma espécie cujo tamanho da molécula é da mesma ordem de grandeza dos poros. Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos recentemente objetivando desenvolver peneiras moleculares para aplicações específicas. A possibilidade de ajustar as dimensões dos microporos e/ou as propriedades químicas das zeólitas amplia o espectro de possíveis usos como agentes de separação. [9]

A **Tabela 1.1** mostra exemplos de aplicações comerciais desses adsorventes. Processos de separação por tamanho e purificação são mostrados. Aqui, processo de separação por tamanho é definido como tendo a concentração do componente adsorvente entre 10 % (em massa) na alimentação. Para purificação, a concentração do componente adsorvente é geralmente inferior a 2 % (em massa) na alimentação.

Tabela 1.1: Exemplos de adsorventes comerciais e processos adsorventes utilizados. [9]

| Separação - Aplicação | Adsorventes |
|---|---|
| <i>Separação de gases</i> | |
| <i>Parafinas normais/Isoparafinas, aromáticos</i> | Zeólita |
| Separação cromatográfica | Sílica, polímeros orgânicos e inorgânicos |
| <i>Purificação de gases</i> | |
| CO ₂ /C ₂ H ₄ , gás natural, etc. | Zeólita, carvão ativado |
| Compostos de enxofre/Gás natural, hidrogênio, GLP, etc. | Zeólita, alumina ativada |
| Compostos orgânicos voláteis | Sílica, resinas, carvão ativado |
| <i>Separação líquido-bulk</i> | |
| <i>p</i> -xilenos, <i>o</i> -xilenos, <i>m</i> -xilenos | Zeólita |
| Separações Cromatográficas | Sílica, polímeros orgânicos e inorgânicos |
| <i>Purificação em fase líquida</i> | |
| H ₂ /Orgânicos, orgânicos oxigenados, orgânicos halogenados, etc. | Sílica, alumina, zeólita |
| Metais pesados/ Água | Carvão ativado |
| Compostos de enxofre/ Orgânicos | Zeólitas, alumina |
| Compostos orgânicos/ Água | Carvão ativado, sílica, resinas |

1.6 Novos Adsorventes

O desenvolvimento de novos adsorventes, com maior capacidade, maior seletividade e menor custo é constantemente pesquisado. Alguns dos maiores desafios, ou seja, a resolução de problemas na separação e purificação desses novos adsorventes requeridos encontra-se ilustrados na **Tabela** Erro! Fonte de referência não encontrada.. Novos adsorventes que podem resolver esses problemas são também aí apresentados. [9]

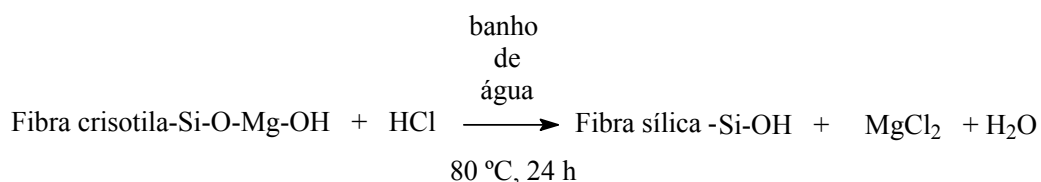
Tabela 1.2. Exemplos de separações e purificações aplicadas a novos adsorventes.

| Aplicação | Adsorventes |
|--|---|
| Remoção de enxofre de células de transportadores de combustíveis (gasolina, diesel e jatos combustíveis) | Complexação de adsorventes π como Cu(I)Y, AgY |
| Remoção de CO do H ₂ na aplicação de células de combustão para concentrações menores que 1ppm | Complexação de adsorventes π como CuCl/ δ -Al ₂ O ₃ , CuY, e AgY |
| Remoção de NO _x | Óxidos de Fe-Mn-Ti, óxidos de Fe-Mn-Zr, óxidos de Cu-Mn |
| Remoção de dienos de olefinas para concentrações menores que 1 ppm | Complexação de adsorventes π como Cu(I)Y, AgY |
| Separação de C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (mais hidrocarbonetos) | Complexação de adsorventes π como CuCl/ δ -Al ₂ O ₃ , AgNO ₃ /SiO ₂ , AgNO ₃ /argilas |
| Separação de C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ (mais hidrocarbonetos) | Complexação de adsorventes π como CuCl/ δ -Al ₂ O ₃ , AgNO ₃ /SiO ₂ , AgNO ₃ /argilas |

Nos últimos anos tem havido um crescimento da aplicação de minerais e suas modificações para utilização em processos de adsorção. [24-26] Exemplos como celestita [27], bentonita [28], crisotila [29], bauxita [30], talco mineral [31], argilas montimorilonita [32] e caolim [33] foram recentemente citados na literatura. Trata-se de uma temática extremamente relevante e atual. Futuras pesquisas são necessárias para conhecimento destes e de outros adsorvente, em termos de processos envolvidos, aplicações, bem como de sua regeneração.

Destes novos materiais a crisotila merece destaque. Inúmeros estudos vêm sendo realizados, principalmente devido ao fato deste material ser um precursor da sílica. [34-37]. A crisotila é um silicato de magnésio hidratado e fibroso. Apresenta célula unitária $3\text{MgOSiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com uma estrutura única e altamente organizada. A superfície externa da crisotila é formada pelo mineral brucita MgOH e silicato (SiO_2). A crisotila é frequentemente classificada como mineral *asbestos*. Este termo é utilizado para um grupo de minerais com ocorrência fibrosa, crisotila, tremolita, amosita, *brown asbestos*, *blue asbestos*. Todos estes minerais são silicatos, embora sejam quimicamente e mineralogicamente distintos. [38] No caso específico da crisotila, esta característica a faz um material precursor de sílica, bastante estudado nos últimos anos [39-45]. Outra característica deste grupo de materiais fibrosos é sua grande capacidade de estiramento, resistência ao fogo, inércia química e resistividade elétrica. [46]. É interessante ressaltar que o Brasil é o segundo país com maior reserva natural de crisotila, perdendo apenas para o Canadá.⁶

A crisotila ao sofrer tratamento ácido com HCl adquire a estrutura apresentada a seguir:



⁶ Fonte de dados: SAMA/ Mina de Cana Brava-GO.

Nesta reação, a brucita (Mg-OH) é eliminada. A crisotila, após o tratamento, é composta por sítios tetraédricos de Si-O e grupos Si-OH. [42]

1.7 Emprego industrial de adsorventes

Como já foi citada, a etapa de separação é uma das que acarreta os maiores custos em uma indústria. No caso de plantas industriais que são licenciadas para síntese de poliolefinas, de forma geral, essas indústrias empregam distintos processos, porém com etapas em comum. As etapas de processamento principal são: (i) preparação e adição do catalisador; (ii) reação do monômero com a possível adição de comonômeros; (iii) separação e reciclagem, tanto do monômero que não reagiu, quanto do solvente, e finalmente (iv) adição e mistura de aditivos ao polímero que é fundido e peletizado na seção de extrusão. Comumente ainda existe uma etapa na qual adsorventes são utilizados para remover as impurezas (mercúrio, arsênio, enxofre, cloretos, compostos oxigenados, traços de acetileno, monóxido de carbono e oxigênio, etc.) dos vapores oriundos das fases gasosas ou líquidas. A reciclagem do solvente é uma das etapas mais importantes na otimização de um processo de polimerização. Os catalisadores de polimerização como Philips (Cr/SiO_2) ou Ziegler-Natta (à base de $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$) são inibidos fortemente pelos álcoois, pelas aminas e pelos sulfetos [47-50]. Sistemas catalíticos Ziegler-Natta, por exemplo, empregados em polimerização de olefinas, são extremamente sensíveis não somente ao oxigênio e à umidade, mas também a contaminantes polares tais como cetonas e tiocompostos e à maioria das substâncias orgânicas e inorgânicas. Exemplos reais de aumento de atividade catalítica são extremamente raros (algumas aminas). A grande maioria dessas substâncias químicas reduz a atividade drasticamente, se não completamente, sendo consideradas, portanto, como venenos catalíticos. O significado do estudo de venenos catalíticos no caso de catalisadores Ziegler-Natta é duplamente importante. Primeiramente, isso auxilia na compreensão de aspectos importantes do mecanismo de polimerização

catalítica (como normalmente o estudo de venenos faz), ajudando a elucidar o papel do cocatalisador (composto organometálico) na reação de polimerização. Segundo, porque venenos catalíticos são largamente utilizados para estimativas quantitativas de atividade do centro catalítico, concentração destes catalisadores por vários processos diretos e indiretos. [51] Uma vez presente no meio reacional, o veneno pode:

- Interagir com compostos orgânicos: usualmente resultam na formação de novos compostos organometálicos com efeitos na atividade catalítica através da competição com compostos organometálicos iniciais.
- Interagir com o componente no suporte do catalisador: como o Mg, nos casos em que se utiliza cloreto de magnésio como suporte.
- Interação do veneno com o centro catalítico da polimerização: resulta na desativação do centro catalítico de forma reversível ou irreversível.

Conforme se observa, qualquer forma de desativação apresentada inviabiliza o processo, dificultando, quando não impossibilitando completamente, a polimerização. Estes venenos podem ser originados não apenas no craqueamento do monômero, mas também no próprio processo, onde muitas vezes adiciona-se um veneno para interromper (matar) a reação. Entre esses venenos, a acetona é um subproduto importante que deve ser removido do solvente na etapa de reciclagem. Na literatura, o uso de alguns adsorventes tem sido estudado na adsorção seletiva de acetona. Por exemplo, a desidratação por pervaporação⁷ de misturas industriais que continham 25% de água e 75% de acetona foi investigada usando uma membrana comercial de silicone. [52] A separação de acetona de soluções aquosas foi também estudada fazendo-se uso

⁷ *Pervaporação* constitui-se em uma técnica de separação contínua, não cromatográfica, realizada através de membrana, integrando os processos de evaporação e difusão gasosa em uma única etapa. O não contato entre a amostra e a membrana, característica da pervaporação é fator de grande importância quando amostras complexas, tais como fluidos biológicos, amostras de fermentação industrial e/ou ambiental, entre outras, devem ser analisadas.

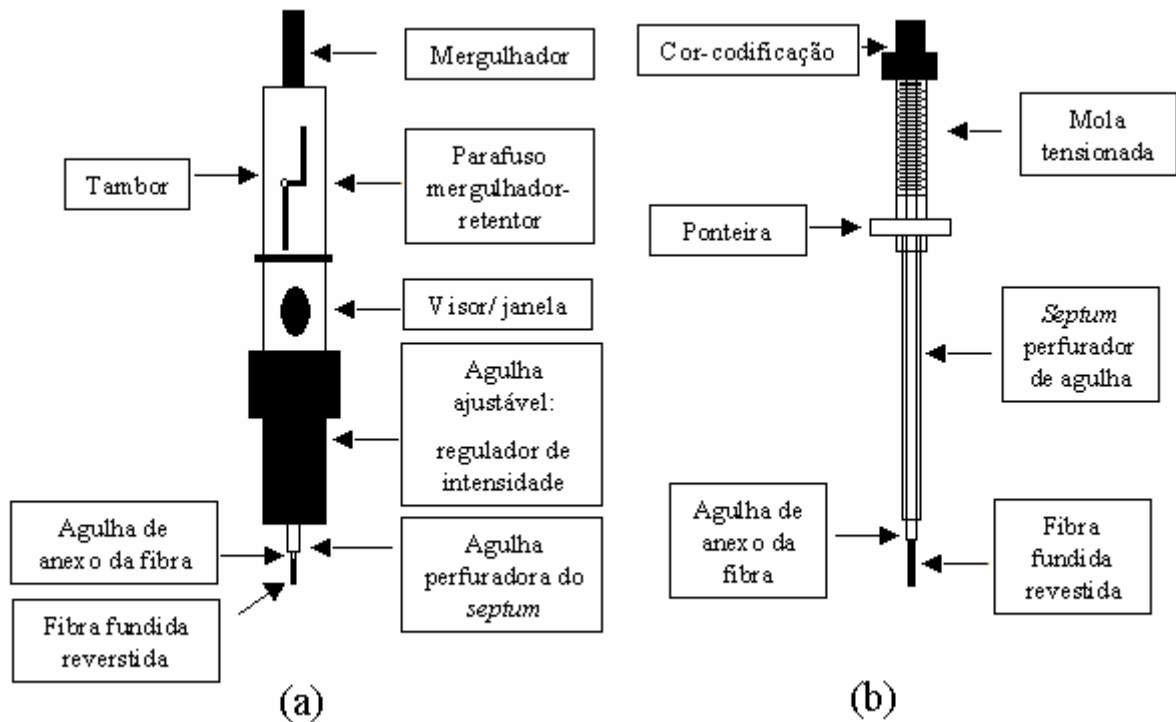
de membranas comerciais porosas $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [53], zeólitas [54], e membrana comercial de cerâmica de zeólita do tipo NaA. [55]

Para catalisadores Ziegler-Natta traços de acetona na faixa de ppb já são responsáveis pela perda significativa da atividade catalítica no meio reacional. Na indústria, muitos cuidados são realizados para retirar esse contaminante do solvente utilizado na planta (torres com material adsorventes, isto é, alumina, sílica, etc.). Portanto, é pertinente o estudo de adsorventes mais seletivos na sua remoção. Além da constante busca desses novos materiais adsorventes, é também de suma importância a utilização de um método eficiente na detecção dos mesmos; visto que mesmo a baixas concentrações, eles já são responsáveis por significativas quedas na produção. Um método analítico de detecção e fácil utilização e que atualmente tem sido estudado e utilizado para os mais variados fins é o método de micro-extração em fase sólida.

1.8 Micro-extração em fase sólida (SPME)

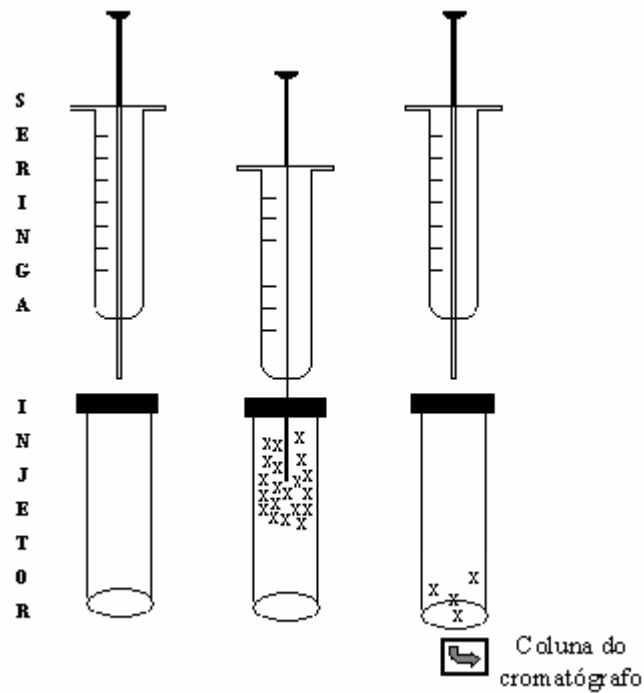
A técnica de micro-extração em fase sólida (*solid-phase micro extraction*, SPME) é bastante simples e foi primeiramente desenvolvida em 1989 na Universidade de Waterloo (Ontário, Canadá) por Belardi, Pawliszyn e demais colaboradores. [56] Sua comercialização teve início no ano de 1993 pela Supelco. A miniaturização do processo de extração traz inúmeras vantagens; em especial a não utilização de solventes.

A técnica consiste no contato direto entre um suporte sólido (geralmente um polímeros ou uma mistura de polímeros) revestido com material adsorvente e a amostra, a qual pode ser um sólido pastoso, líquida ou gasosa. Após a extração dos analitos pela fase sólida, o passo seguinte consiste em introduzir e expor a fibra no injetor aquecido do cromatógrafo gasoso, onde os analitos serão termicamente dessorvidos e levados através do gás de arraste pela coluna onde serão separados de acordo com sua maior ou menor interação com a fase estacionária. O dispositivo básico utilizado para SPME é o de uma seringa modificada, **Esquema 5**.



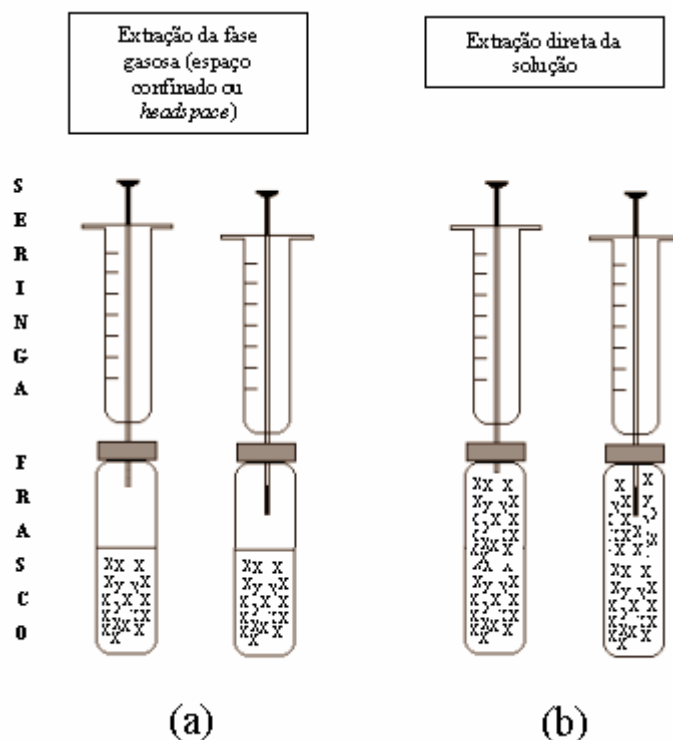
Esquema 5. Dispositivo utilizado em SPME (a), fibra com sólido adsorvente (b).

A fibra de sílica fundida tem aproximadamente 1 cm de comprimento e é revestida pela fase sólida. A fibra é presa a um tubo de aço que transpassa a agulha da seringa. [57] Depois que o septo do *vial* é perfurado com o tubo de aço, a fase sólida adsorvente é exposta à amostra por um determinado tempo, sendo os analitos adsorvidos pela fibra revestida. A fibra é, então, recolhida, retornando à agulha protetora, que é retirada do compartimento no qual a amostra se encontra. A agulha é, por fim, introduzida no *linner* do injetor aquecido do cromatógrafo e a fibra novamente exposta, causando a dessorção completa dos analitos adsorvidos inicialmente pela fibra (**Esquema 6**). A passagem do analito dessorvido através da coluna capilar do cromatógrafo é forçada com auxílio do gás de arraste, que faz com que o analito injetado chegue até o detector gerando o sinal.



Esquema 6. Sistema da dessorção por injeção térmica no CG por SPME.

Existem dois métodos básicos para utilização de SPME. O primeiro consiste na imersão direta da fibra na solução da qual se pretende extrair o analito, ou seja, da matriz de estudo. O outro método que se faz uso é conhecido como *headspace*, e consiste na extração do analito de um espaço confinado sobre a amostra em um recipiente incluso (**Esquema 7**).



Esquema 7. Sistema de SPME: (a) *headspace* e (b) imersão direta na amostra.

O fato de eliminar, por completo, o uso de solventes, remove da metodologia analítica uma fonte de elevados gastos, não apenas o custo como também o gasto em seu descarte. A redução do tempo de extração e a facilidade na automação são outros fatores importantes à técnica. Não há necessidade de concentração ou mesmo pré-purificação do analito. Além das vantagens já citadas, o tempo de equilíbrio requerido entre o analito e a fibra revestida é relativamente curto. O analito é térmica e rapidamente desorvido no CG, o que resulta em picos simétricos. Pesquisas demonstram que o limite de detecção observado na técnica é extremamente baixo, partes por trilhão (ppt), quando se utilizam detectores de captura de elétrons e *ion-trap*. [57] A técnica pode ser utilizada por GC ou GC-MS (Cromatógrafo a Gás acoplado a Detector Espectrométrico de massas) com sistema de injeção do tipo *split*, *splitless* ou *on column*.

A maior desvantagem da técnica de SPME é o fato de se tratar de uma técnica de equilíbrio. Muitas vezes apenas pequenas frações do analito são extraídas pelo revestimento da fibra. Como a quantificação depende da extração precisa e completa do

analito contido na amostra, considera-se a SPME uma técnica qualitativa e semi-quantitativa.

A técnica de SPME pode ser utilizada, a princípio, em qualquer substância que apresente compostos voláteis. Na literatura, encontram-se exemplos de sua utilização na análise de compostos orgânicos voláteis no ar [58-60], água [61-63], alimentos [64-66], pesticidas [67-69], matrizes biológicas [70-76], ilustrando assim as inúmeras aplicações potenciais dessa técnica. Devido a este motivo, a técnica de SPME demonstra ser uma excelente técnica para o problema de contaminantes industriais, pois possibilitaria a análise do solvente antes e após sua passagem pelo material adsorvente. Isso permite avaliar a eficiência deste na remoção de eventuais impurezas que prejudicam o processo e que, devido a sua baixa concentração, dificilmente seriam detectadas por métodos convencionais.

Capítulo 2

Materiais e Métodos Experimentais

Todas as soluções e amostras foram preparadas com reagentes de grau analítico e com água purificada por um sistema MilliQ-Plus, resistividade específica de 18 M Ω a 25 °C (Millipore), acoplado a um destilador de água de vidro modelo 534 (Fisatom).

Toda vidraria foi lavada abundantemente com água, seguida de lavagem com água deionizada e finalmente, com água MilliQ-Plus. A vidraria foi seca na estufa a 300°C por 3 h e posteriormente, embalada com papel alumínio.

2.1 Reagentes e Materiais

Para os testes de adsorção, foram empregadas as seguintes fases:

- Sílica gel, utilizada no processo industrial da empresa Politen (Camaçari, BA) atual Braskem.
- Carvão ativado (Indústria Carbonífera Rio Deserto, SC).
- Alumina, utilizada no processo industrial da empresa Politen (Camaçari, BA).
- Crisotila, gentilmente cedido pela SAMA (Minaçu, Go).

Na modificação dos adsorventes fez-se uso de:

- Cloreto de cobre, CuCl_2 (Carlos Erba, pureza 99,9%).
- Nitrato de prata, AgNO_3 (Merck, pureza 99,8%).

Os solventes empregados foram:

- Clicloexano (VETEC, grau P.A.).
- Acetona (Merck, grau P.A.).
- Ácido clorídrico (Merck, grau P.A.).

Nos procedimentos cromatográficos fez-se uso dos seguintes gases:

- Hélio UP, White Martins, 99,999%.
- Hidrogênio UP, White Martins, 99,999%.

Nos procedimentos de SPME fez-se uso de *holder* e das seguintes fibras comerciais (Supelco):

- Poliacrilato, 85 μm de espessura;
- Divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB-Carboxen-PDMS), 50/30 μm de espessura;
- Carboxen-polidimetilsiloxano (Carboxen-PDMS), 75 μm de espessura;
- Carbowax-divinilbenzeno (Carbowax-DVB), 65 μm de espessura;
- Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB), 65 μm .

Nos processos de polimerização foram utilizados:

- Reator de vidro: o catalisador utilizado foi tetracloreto de titânio (TiCl_4) nos sistemas homogêneos e tetracloreto de titânio suportado sobre cloreto de magnésio ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$) sintetizado, nos sistemas suportados.
- Co-catalisador: cloreto de dietilalumínio (DEAC) em hexano (10 %), nos sistemas suportados.

2.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental do presente trabalho é constituído por etapas de adsorção de acetona contida em solução de cicloexano, modificação e caracterização dos adsorventes estudados, reações de polimerização e análise por SPME.

2.2.1 Testes de adsorção

As propriedades dos sólidos inorgânicos com respeito à adsorção de acetona em meio de cicloexano foram avaliadas em experimentos de delineamento em leito fixo (coluna). Em uma preparação típica, cerca de 10 g de adsorvente foram dispostas em um tubo de vidro de 15 cm, dotado de placa de vidro sinterizado. Soluções na faixa de 1 a 200 ppm de acetona em cicloexano foram eluídos. A concentração de acetona no eluato foi determinada por cromatografia gasosa. Todas as análises foram feitas em triplicata. Os dados de concentração na fase orgânica serviram para determinação de parâmetros das isothermas de Freundlich e Langmuir.

2.2.2 Modificação dos adsorventes

Crisotila

Na modificação do adsorvente, 30 g de crisotila foram tratadas com HCl (5M) a 80 °C. A solução ficou sob agitação por 24 h, de acordo com procedimento descrito na literatura. [77] O adsorvente foi posteriormente filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 100°C por 12 h.

Sílicas modificadas com metais

A modificação foi realizada com a sílica utilizada no processo industrial como adsorvente. A sílica foi inicialmente aquecida durante 8 h a 110°C. Os metais utilizados na modificação foram Cu e Ag, em soluções aquosas de CuCl₂ e AgNO₃, respectivamente (teores de 5, 10, 20 e 50%), que foram adicionadas à sílica. Após a adição, as soluções foram mantidas sob agitação por 4h à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o solvente foi retirado sob aquecimento e as sílicas resultantes foram calcinadas em forno por 8 h a 450°C.

Crisotilas modificadas com metais

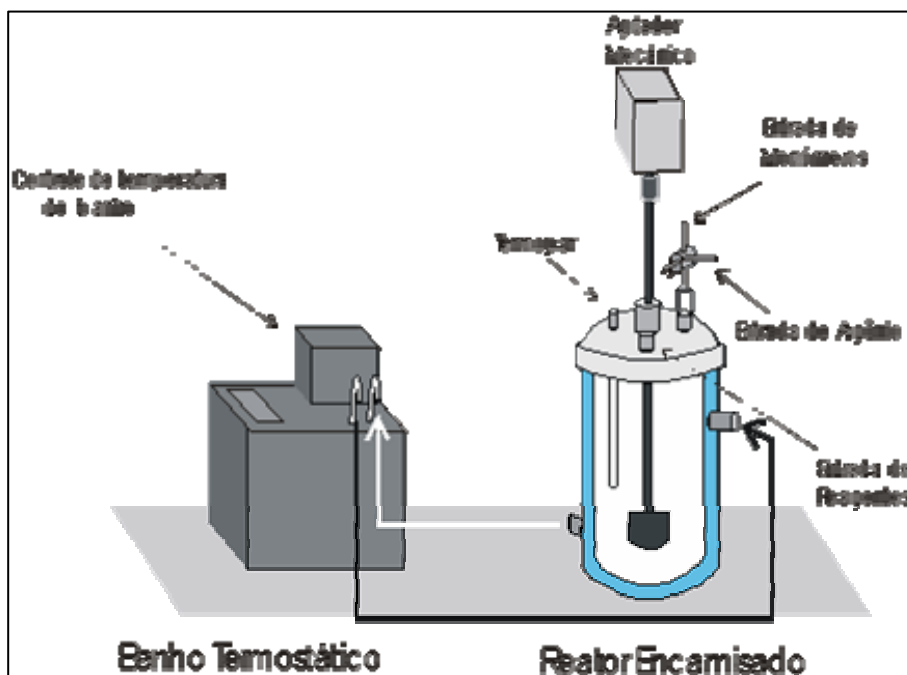
A modificação foi realizada com a crisotila nativa e crisotila tratada. O processo foi bastante semelhante à modificação das sílicas. Os metais utilizados na modificação foram também Cu e Ag, adicionados às crisotilas sob forma de soluções aquosas (teores de 10 e 50%). Após a adição, as soluções foram mantidas sob agitação por 4h à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o solvente foi retirado sob aquecimento e as crisotilas resultantes foram calcinadas em forno por 8 h a 450°C.

2.3 Reações de polimerização de etileno

2.3.1 Reator de vidro

As reações de polimerização foram realizadas em reator de vidro com banho termostático acoplado (**Esquema 8**). Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio. O solvente utilizado foi cicloexano (150 mL) a pressão de 1,6 bar pelo tempo de 30 minutos e utilizando dietilcloroeto de alumínio (DEAC) como co-catalisador. As reações de sistemas homogêneos utilizaram como catalisador TiCl₄ ([Ti]: 10⁻³ mol e razão Al/Ti: 50). Nos sistemas suportados, o catalisador utilizado foi

TiCl₄/MgCl₂ ([Ti]: 10⁻⁵ mol e razão Al/Ti: 200). O solvente empregado na polimerização foi contaminado com acetona (faixa: 0 a 80 ppm), sendo em seguida percolado por uma coluna contendo material adsorvente e por fim utilizado no processo de polimerização. Todas as reações de polimerização foram feitas em triplicata.



Esquema 8. Reator utilizado para polimerização a baixa pressão.

2.4 Desenvolvimento de protocolo de pré-concentração (SPME)

A pré-concentração de acetona em soluções de cicloexano foi realizada através do método de SPME. Amostras foram coletadas fazendo-se uso de diferentes fibras comerciais, sob diversas condições de temperatura (25-60°C) e durante tempo de exposição compreendido entre 1 a 30 minutos. Todas as análises de SPME foram realizadas em triplicata e analisadas por cromatografia gasosa (seção 2.5).

O limite de quantificação foi estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes de acetona em cicloexano até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis. O limite de detecção foi estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável.

2.5 Procedimentos Analíticos

2.5.1 Análise Cromatográfica

As amostras resultantes do processo de adsorção e SPME foram injetadas em cromatógrafo gasoso. Aliquotas de 1 μL , no caso das amostras resultantes do processo de adsorção, foram injetadas em um Cromatógrafo HP CG-FID 5800 série II, modo *splitless*, com temperaturas do injetor e detector de 250 °C e 290 °C, respectivamente. A coluna HP-1 empregada foi de 5 m, 2,65 μm de espessura de filme, e diâmetro de 0,53 mm. He foi utilizado como gás de arraste a um fluxo constante de 1 mL min^{-1} . A temperatura do forno foi mantida constante a 50 °C por 2 min e em seguida aumentada para 130°C a 10 °C min^{-1} .

A análise de massas foi realizada em um GC-MS Agilent (modelo 6890) com detector de massas (Agilent-modelo 5976), modo *splitless*, com temperatura do injetor de 290 °C. A coluna HP-5 empregada foi de 30m, 2,65 μm de espessura de filme, e diâmetro de 0,25 mm. He foi o gás de arraste a um fluxo constante de 1 mL min^{-1} . O seguinte programa de temperatura foi empregado: 35 °C por 20 min; 15 °C/min até 290 °C, isoterma de 290 °C por 1 min. As condições de operação do massas foram: fonte a 250 °C, energia 70 eV, fotomultiplicadora 1471 V e modo *scan* (40-500 u.m.a).

2.5.2 Análise Porosimétrica (adsorção de nitrogênio)

As amostras foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio em um analisador de área superficial Gemini 2375 (Micromeritics). As amostras (0,1-0,2 g) foram tratadas sob vácuo (10^{-2} mbar) a 150°C por 4 h. As isotermas de adsorção e dessorção de

nitrogênio foram medidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os valores de área específica (S_{BET}), volume de poro (v_p) e diâmetro de poro (d_p) foram determinados. As medidas de adsorção de nitrogênio foram feitas em duplicata.

2.5.3 Difração de Raios-X (XRD)

O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raios-X, marca Rigaku operando a: 40 kV, 17,5 mA, 200 V (Instituto de Física, UFRGS), modelo DMAX 2200, equipado com tubo de Cu ($1,54178\text{ \AA}$) e monocromador secundário.

2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho (IR e DRIFTS)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem em modo de transmissão e de reflectância difusa (DRIFTS). Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. Para a análise em modos de transmissão, as amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr. Os adsorventes modificados com metais foram macerados e analisados diretamente com auxílio de um acessório de DRIFTS para sólidos.

2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise de Raios-X em Dispersão de Energia (SEM-EDX)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um aparelho JEOL JSM-5800. As amostras sólidas foram fixadas sobre uma fita de carbono de dupla face, e posteriormente; foram recobertas com ouro, através de técnicas convencionais de *sputtering*. A voltagem empregada foi de 20 keV e corrente 18 mA.

Capítulo 3

3.1 Características dos adsorventes

Tendo-se conhecimento de que o tamanho do poro é extremamente importante no processo de adsorção, primeiramente foi realizada uma Análise porosimétrica, através da adsorção de nitrogênio (método BET), dos adsorventes estudados.

Os resultados da caracterização dos adsorventes através de método BET encontram-se descritos na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1. Características texturais dos adsorventes estudados determinados pela adsorção de N₂ e calculados pelo método BET.

| Parâmetros | <u>Adsorventes</u> | | | | |
|--|--------------------|--------|---------|---------------------|----------------------|
| | Sílica | Carvão | Alumina | Crisotila nativa | Crisotila tratada |
| S_{BET} (m²/g) | 646 | 406 | 213 | 23 | 294 |
| d_P (Å) | 22 | 27 | 59 | 54 | 39 |
| v_P (cm³/g) | 0.20 | 0.26 | 0.31 | 0.02 | 0.29 |

De acordo com a **Tabela 3.1**, observa-se que o suporte com a maior área específica (S_{BET}) é a sílica, seguida do carvão e da alumina. Na literatura, nos estudos de caracterização de sílica, observa-se que este adsorvente possui valores de área específica variados. Porém, de forma geral, os valores encontrados são menores do que os valores obtidos neste trabalho. [78-81] A alumina em alguns estudos [82-84] possui valores de S_{BET} menores do que os obtidos neste trabalho, porém a comparação fica difícil, porque geralmente em estudos com este adsorvente há modificação de sua estrutura com algum composto. Observa-se também para este adsorvente valores mais elevados de S_{BET} [85], demonstrando realmente que este fator também varia conforme o tratamento empregado. Dados da literatura para o carvão demonstram que este adsorvente apresenta sempre uma área específica bastante elevada, geralmente superior aquela obtida neste estudo. [86-89]

A crisotila nativa apresenta uma área específica muito baixa, o que é comprovado na literatura [90]. No entanto, o tratamento ácido desta resulta em um aumento significativo de S_{BET} , sendo comparável inclusive à alumina. Dados da literatura demonstram que o aumento de S_{BET} obtido em nosso estudo é bastante significativo. [42, 90] O diâmetro de poro (d_p) varia em uma faixa de 20 a 60 Å, sendo alumina e crisotila os adsorventes de maiores valores de d_p . O volume de poro (v_p) aumenta significativamente após o tratamento ácido fazendo com que a crisotila tratada apresente um v_p comparável à alumina e ao carvão.

Após esta primeira avaliação foram realizadas as análises pertinentes à caracterização de cada adsorvente.

3.1.1 Sílica

Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da sílica são apresentados na **Figura 3.1**.

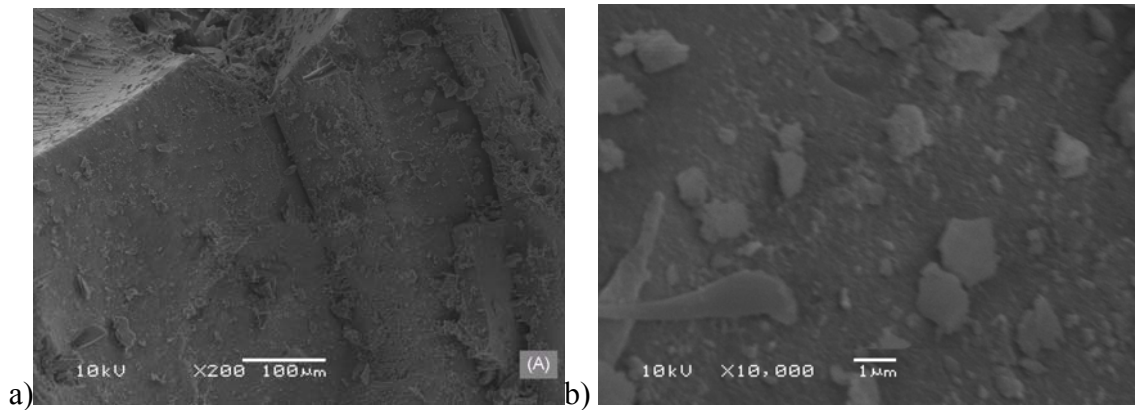


Figura 3.1. Micrografias da sílica utilizada como adsorvente, magnitudes: a) $200\times$ e b) $10000\times$.

A superfície da sílica, com uma magnitude de $10000\times$, tem uma aparência bem homogênea. Não são observados poros visíveis com essa magnitude. É interessante ressaltar que dos adsorventes caracterizados pelo método BET a sílica é a que apresenta os menores valores de diâmetro de poro e talvez, por esse motivo, não seja possível a observação de uma superfície porosa. Também é constatada a presença de particulados em sua superfície.

3.1.2 Alumina

A alumina foi caracterizada através de SEM. Na **Figura 3.2** são apresentadas micrografias da alumina em diferentes magnitudes.

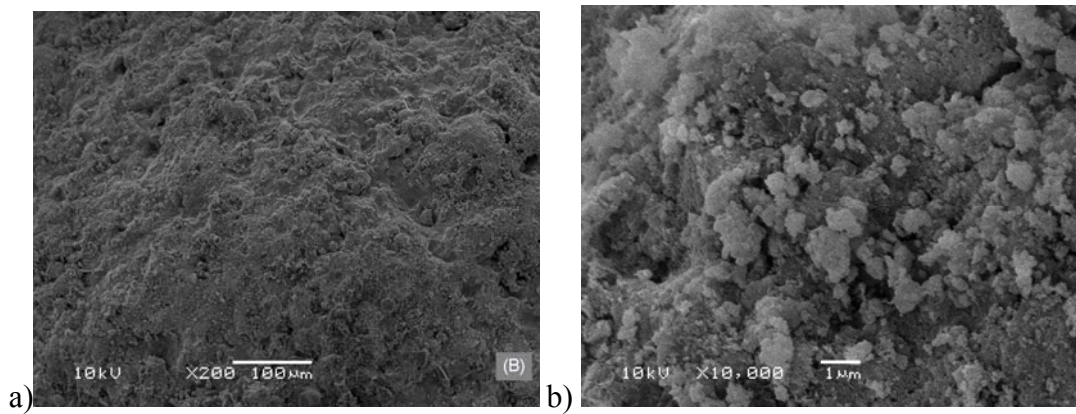


Figura 3.2. Micrografias da alumina utilizada como adsorvente, magnitude: a) $200 \times$ e b) $10000 \times$.

Com uma magnitude de $10000 \times$ observa-se que a superfície da alumina apresenta-se bastante rugosa e irregular, é marcante a presença de inúmeros poros visíveis. Cabe salientar que a alumina, quando caracterizada pelo método BET, apresenta-se como adsorvente com maior diâmetro de poro.

3.1.3 Carvão

O carvão, assim como os demais adsorventes, foi caracterizado através de SEM e também EDX. Micrografias do carvão em diferentes magnitudes são apresentadas na **Figura 3.3.**

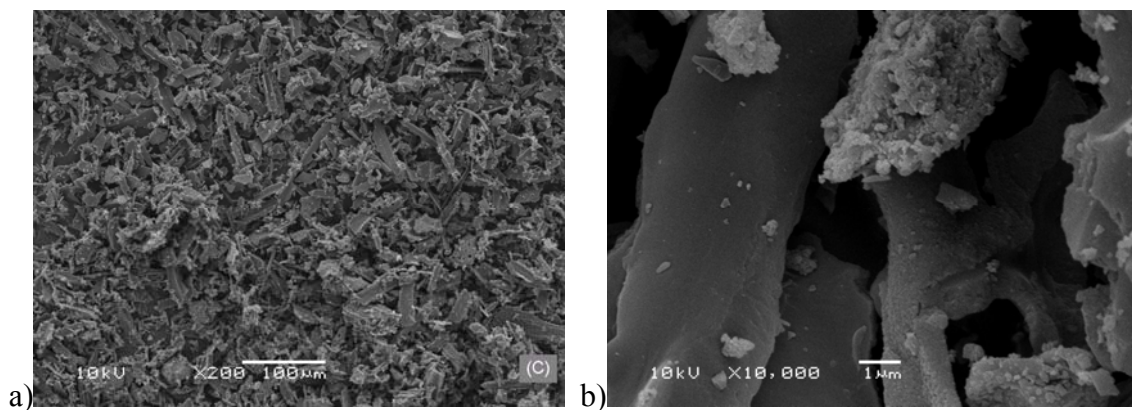


Figura 3.3: Micrografias do carvão utilizado como adsorvente, magnitude: a) $200 \times$ e b) $10000 \times$.

O carvão apresenta uma superfície bastante fragmentada. Com uma magnitude de $10000 \times$ observa-se a presença de superfícies bastante heterogêneas. Seu volume de poro, observado pelo método BET, é um pouco mais elevado do que o da sílica e as imagens neste sentido mostram-se pouco representativas. Os resultados referentes à análise de EDX, em termos de % atômica, para Al, Si e C presentes no carvão são apresentados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.2. Resultados de EDX em termos de % atômica para a amostra de carvão.

| Elementos (%) | Carvão |
|---------------|--------|
| Al | 0.17 |
| Si | 0.44 |
| O | 8.89 |
| C | 90.05 |

O carvão é, como esperado, quase totalmente constituído por C e O com valores extremamente baixos de Al (0,17 %) e Si (0,44 %), provavelmente oriundos de alguma contaminação.

3.1.4 Crisotila

O tratamento ácido realizado na crisotila nativa foi descrito na parte experimental (seção 2.2.2). Desta forma se objetivou avaliar este material antes e após o tratamento ácido, buscando observar possíveis modificações que viessem a surgir. A crisotila foi caracterizada através de SEM e EDX. Na **Figura 3.4** são apresentadas micrografias da crisotila nativa (imagens a e b) e da crisotila tratada (imagens c e d) com diferentes magnitudes.

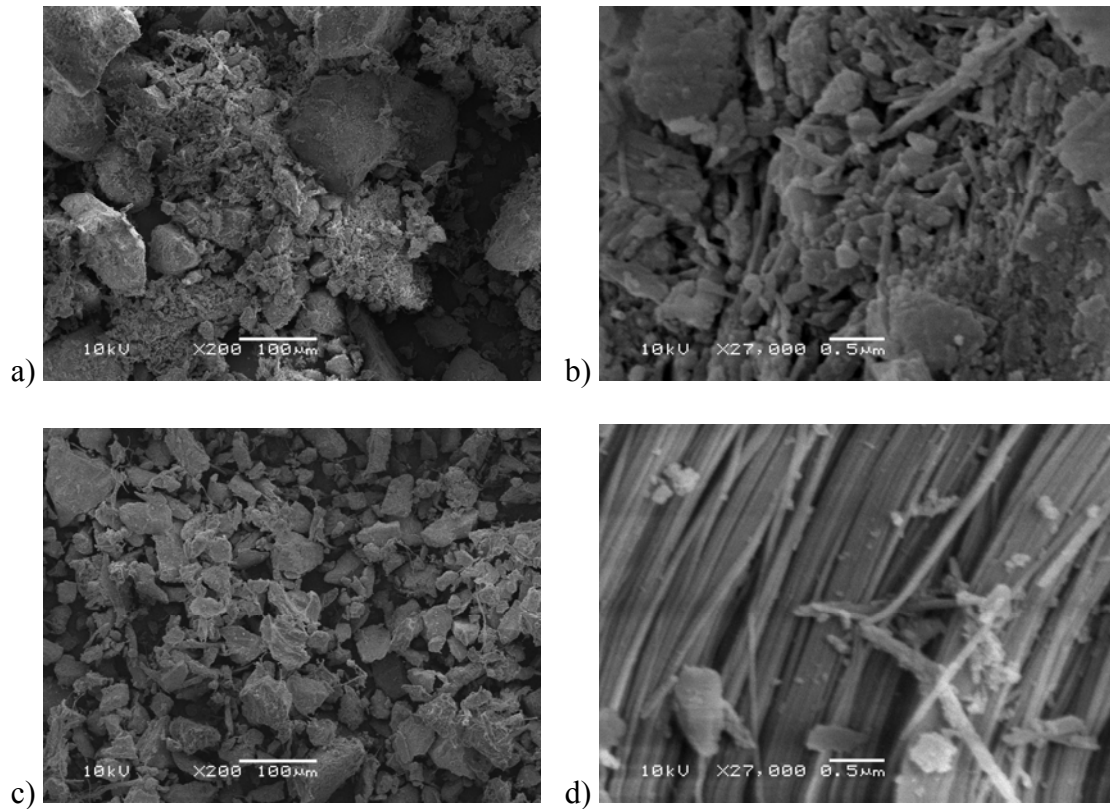


Figura 3.4. Micrografias da crisotila nativa, magnitude: a) 200 ×, b) 27000 × e crisotila tratada, magnitude: c) 200 ×, d) 27000 ×.

Após o tratamento ácido, torna-se bastante evidente o aparecimento de uma estrutura tubular, sugerindo que a morfologia da fibra se manteve após o tratamento ácido (imagem d). Esse comportamento também tem sido observado em outros estudos. [42-43, 77] Na **Figura 3.5** é apresentada uma imagem qualitativa, realizada por EDX, dos elementos que constituem a crisotila nativa.

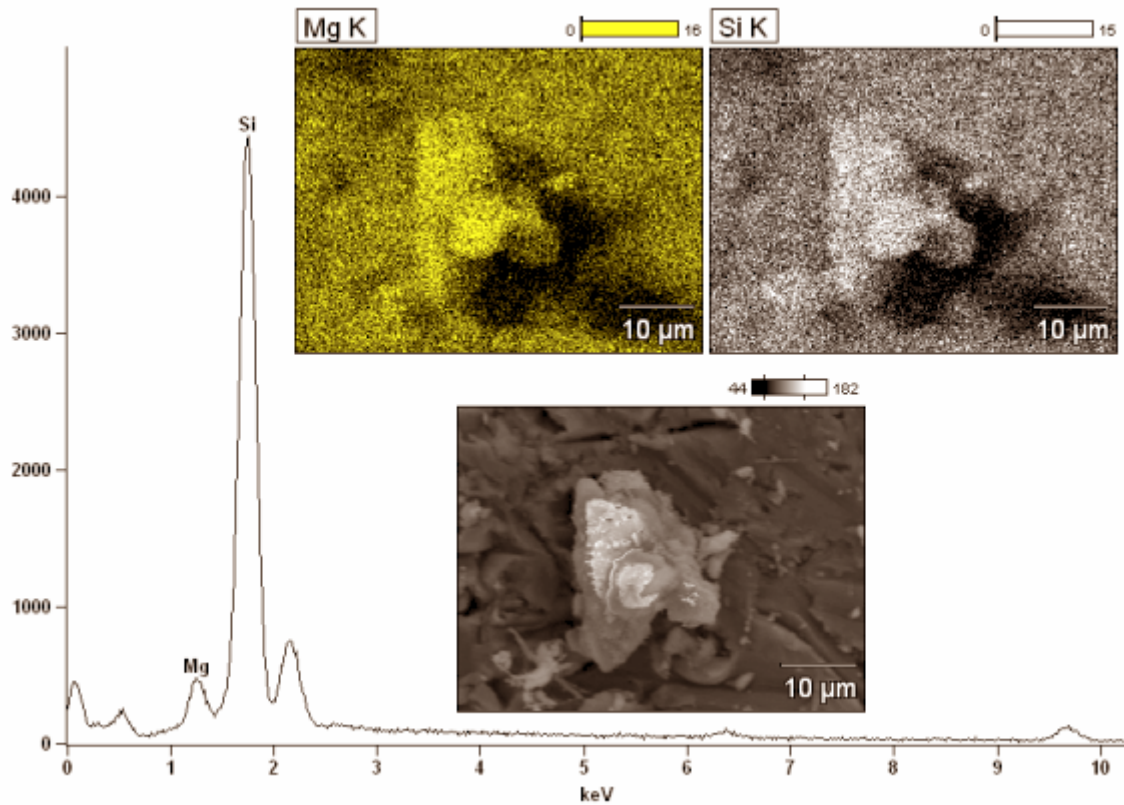


Figura 3.5. Micrografia de mapeamento da crisotila nativa utilizada como adsorvente.

Observa-se que a crisotila estudada é constituída por silício e magnésio corroborando com dados da literatura. [42-43, 77] A análise de EDX nos possibilita também a quantificação dos elementos presentes na amostra. Neste caso a análise foi realizada com crisotila nativa e crisotila tratada. Os resultados desta análise, expressos em termos de razão atômica, são apresentados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3. Resultados de EDX em termos de razão atômica para a amostra de crisotila, nativa e tratada.

| | Crisotila nativa | Crisotila tratada |
|--------------------|-------------------------|--------------------------|
| Razão Mg/Si | 0,83 | 0,075 |

De acordo com a **Tabela 3.3** há uma diminuição na razão atômica do Mg de quase 85%. Embora o tratamento ácido resulte em uma significativa queda na porcentagem de Mg da crisotila nativa, ele não o retira completamente. Este resultado tem respaldo na literatura, onde valores próximos foram encontrados. [45, 77]

As amostras de crisotila nativa e crisotila após o tratamento ácido foram caracterizadas através de análise de Espectroscopia de Difração de Raios-X (XRD), **Figura 3.6**.

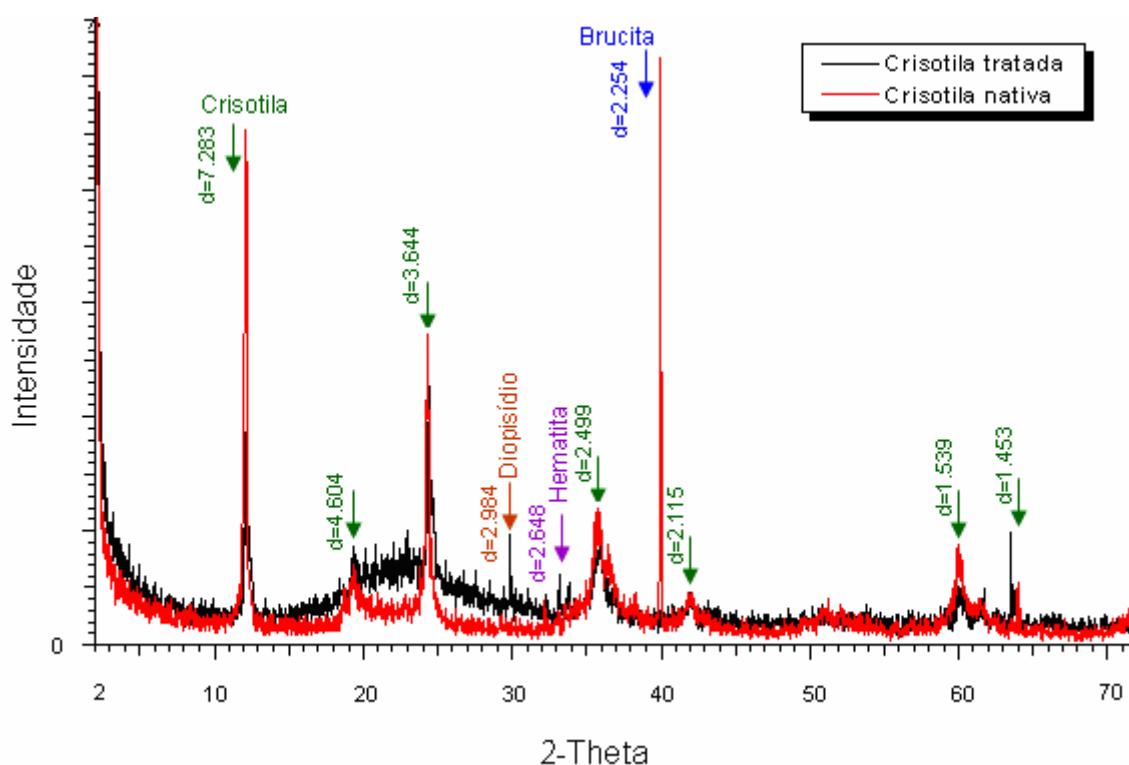


Figura 3.6. Difratomogramas de Raios-X de crisotila nativa e crisotila tratada.

O difratograma da crisotila ($3\text{MgOSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nativa apresenta sinais característicos deste material, como a presença de brucita (MgOH).

Após o tratamento com ácido, a crisotila apresenta a perda do sinal correspondente à brucita. A estrutura externa da crisotila é formada pelo magnésio da brucita. Quando se realiza o tratamento ácido, a estrutura fibrosa é removida. Geralmente o que ocorre é a perda total da elasticidade característica da crisotila, ou seja, perda da forma de fibra, resultando em um produto final completamente amorfo. A

análise de difração deixa demonstrar que as características iniciais do material não foram completamente removidas, como já havíamos observado nas análises de microscopia. Embora a crisotila tratada apresente-se como um material mais amorfo, como se observa pelo alargamento de sinal na região compreendida entre $2\theta = 20-30$, sua estrutura continua sendo do mineral crisotila, registrando apenas a perda da brucita. Na crisotila tratada também observamos um sinal referente ao diopísídio (CaMgSiO_6). Observa-se na crisotila tratada um sinal correspondente à hematita em $2\theta = 33$, que provavelmente seja oriundo de alguma contaminação.

Para a maior compreensão da superfície deste adsorvente, análise de grupos funcionais e modificações após o tratamento ácido, foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Difusa (DRIFTS). Os espectros da crisotila nativa e da crisotila tratada são apresentados na **Figura 3.7**.

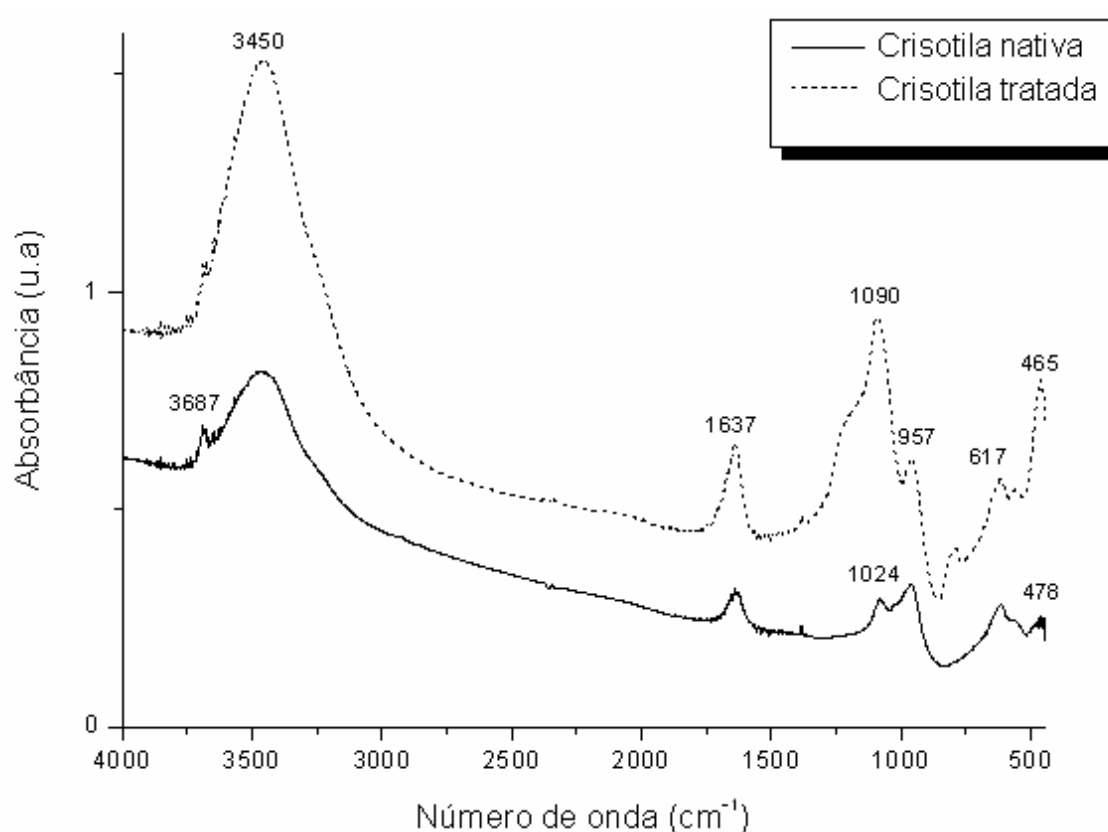


Figura 3.7. Espectro de DRIFTS da crisotila nativa e da crisotila tratada.

A característica mais marcante no espectro de crisotila tratada é a redução da banda em 3687 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH dos grupos Mg-OH interno da superfície inorgânica lamelar. A banda larga em 3450 cm^{-1} e banda em 1637 cm^{-1} são atribuídas ao modo $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$ dos grupos silanóis e água inclusa no interior da estrutura lamelar, respectivamente. A banda larga em 1024 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração assimétrica Si-O. O espectro ainda apresenta uma banda em 957 cm^{-1} , que é atribuída à deformação Si-O-H, assim como uma banda em 465 cm^{-1} , associada à deformação Si-O-Si. [39-42, 77, 92-93] A atribuição completa das bandas aparece na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4. Atribuições de bandas, do Espectro de FTIR, das amostras de crisotila nativa e crisotila tratada.

| Banda (cm^{-1}) | | Designações sugeridas |
|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| Crisotila pura | Crisotila tratada | |
| 3687 | - | v (OH)(Mg) |
| 3450 | - | v OH |
| 1637 | 1639 | Água adsorvida, ligação OH |
| 1024 | 1090 | v (Si-O) (Si) |
| 957 | 957 | δ Si-O-H |
| 617 | 617 | v (Mg-OH) |
| 478 | 478 | v(Mg-O) |
| 465 | 465 | δ_a (Si-O-Si) |

Os resultados das análises de DRIFTS sugerem que o tratamento ácido retira a fase brucita da crisotila nativa, corroborando com os resultados obtidos por XRD.

Capítulo 4

4.1 Isotermas de adsorção em leito fixo

A capacidade de adsorção de acetona contida em cicloexano pelas fases comerciais foi avaliada. A determinação das isotermas de adsorção possibilita a avaliação da eficiência de cada adsorvente quando em contato com a molécula alvo.

Os resultados de isotermas de adsorção em leito fixo para os cinco adsorventes testados (sílica, alumina, carvão, crisotila nativa e crisotila tratada) são apresentados na **Figura 4.1**.

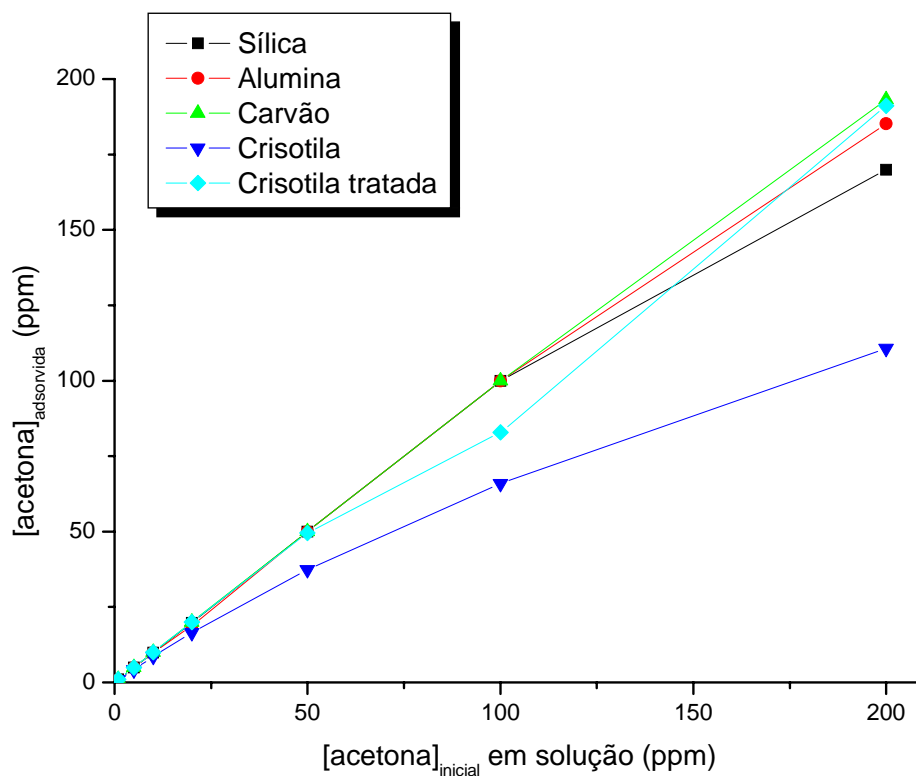


Figura 4.1. Correlação entre a concentração de acetona inicial em solução com a concentração de acetona adsorvida pelos diferentes adsorventes.

Os resultados demonstraram um comportamento similar para os sistemas sílica, alumina, carvão e crisotila tratada. Nesta faixa de concentração investigada, toda quantidade de acetona presente em solução foi adsorvida, sugerindo uma forte interação entre a molécula alvo e as fases estudadas. A crisotila nativa demonstrou possuir uma menor afinidade pela acetona quando comparada aos demais adsorventes. No entanto esta fase, para valores de 20 e 50 ppm de acetona em cicloexano apresentou uma eficiência de 83 e 74%, respectivamente. O tratamento ácido dado a crisotila tem por finalidade retirar o Mg do suporte e assim permitir a criação de novos sítios ativos para adsorção. [41, 43, 45, 94] Os resultados apresentados demonstraram que o tratamento foi bastante eficiente, visto que houve um aumento da capacidade de adsorção da fase

para todas as concentrações. Seu comportamento foi totalmente comparável, em termos de eficiência, aos demais adsorventes.

Comparando os resultados de adsorção com os resultados de área específica obtida pelo método BET para os adsorventes, observa-se que, para valores abaixo de 100 ppm, aqueles que apresentaram os maiores valores de adsorção de acetona, são os que possuem a maior S_{BET} . A crisotila nativa, que possui os menores valores de área específica, demonstrou possuir uma capacidade de adsorção bastante baixa. Porém, para valores acima de 100 ppm, não somente a área é um fator importante, mas a especificidade do sítio. Como foi demonstrado pelo comportamento da crisotila tratada e da alumina.

Os processos de adsorção para todos os adsorventes foram avaliados quantitativamente através das isotermas de adsorção de equilíbrio. Estas isotermas apresentam a relação de equilíbrio entre a concentração do analito na fase líquida (C_e) e no adsorvente (q_e). Estes resultados são apresentados na **Figura 4.2**.

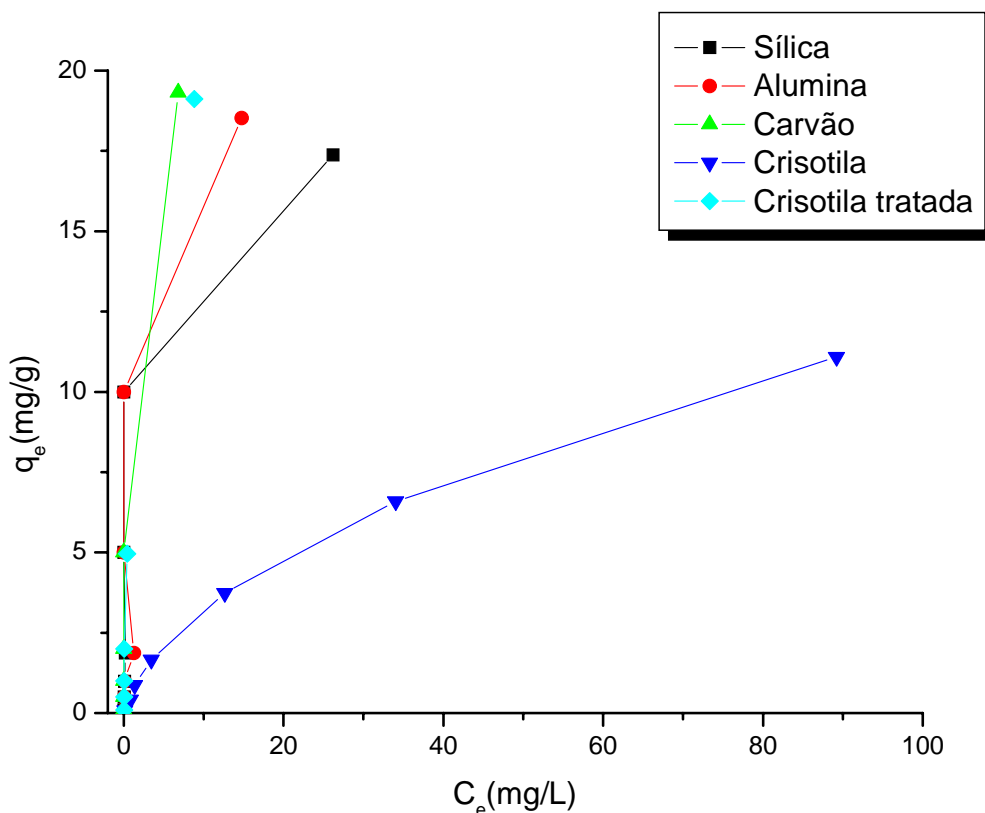


Figura 4.2. Isotermas de adsorção de acetona sobre diferentes adsorventes.

De acordo com a **Figura 4.2**, observa-se que sílica, alumina, carvão e crisotila tratada são os melhores adsorventes. A crisotila nativa demonstrou ser, novamente, o adsorvente menos eficiente para adsorção de acetona.

Os resultados de adsorção foram analisados segundo os modelos de Freundlich e Langmuir. A procura pelo melhor ajuste nas equações faz uso de análise de regressão linear, que permite determinar os diferentes parâmetros nas isotermas. Especificamente no caso da equação de Langmuir, essa pode ser linearizada de quatro diferentes formas, que por sua vez resultam em diferentes parâmetros estimados, conforme **Tabela 4.1**. [95-96]

Tabela 4.1. Isotermas de Freundlich e Langmuir e suas formas lineares. [91-92]

| Isoterma | Forma linear | Gráfico | |
|-------------------|---|--|-------------------------------------|
| Freundlich | $q_e = K_F C_e^{1/n}$ | $\log(q_e) = \log(K_F) + 1/n \log(C_e)$ | $\log(q_e)$ vs. $\log(C_e)$ |
| Langmuir-1 | $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L}$ | $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e |
| Langmuir-2 | | $\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_F q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$ | $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$ |
| Langmuir-3 | | $q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_F}\right) \frac{q_e}{C_e}$ | q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$ |
| Langmuir-4 | $q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e}$ | $\frac{q_e}{C_e} = K_F q_m - K_F q_e$ | $\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e |

Com base no fator de correlação (**Tabela 4.2**) e no cálculo de desvio padrão, observa-se que a isoterma de Langmuir-1 é aquela que melhor representa o conjunto de sistemas investigados. A isoterma de Langmuir-2, embora represente muito bem os sistemas de crisotila nativa e crisotila tratada, não abrange os demais sistemas.

Tabela 4.2: Fator de correlação (R) dos materiais adsorventes estudados.

| | Sílica | Alumina | Carvão | Crisotila nativa | Crisotila tratada |
|-------------------|--------|---------|--------|---------------------|----------------------|
| Freundlich | 0,9414 | 0,8938 | 0,8579 | 0,9846 | 0,9157 |
| Langmuir-1 | 0,9929 | 0,9927 | 0,9985 | 0,9819 | 0,9333 |
| Langmuir-2 | 0,9186 | 0,9527 | 0,9663 | 0,9995 | 0,9748 |
| Langmuir-3 | 0,9869 | 0,9868 | 0,9513 | 0,9163 | 0,9980 |
| Langmuir-4 | 0,9870 | 0,9868 | 0,9513 | 0,9163 | 0,9980 |

O modelo de Freundlich não representa bem os sistemas estudados, quando comparado ao modelo de Langmuir, devido a seus menores valores de fator de correlação. Isso pode sugerir que a adsorção nos sistemas estudados aconteça seguindo um modelo de adsorção em monocamada, em um processo de quimissorção. Os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir-1 dos sistemas são apresentados na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3. Parâmetros de isotermas obtidos através de métodos lineares.

| | | Sílica | Alumina | Carvão | Crisotila nativa | Crisotila tratada |
|-------------------|----------------------------------|--------|---------|--------|---------------------|----------------------|
| Freundlich | $K_F(\text{mg/g})(\text{L/g})^n$ | 3,06 | 2,36 | 8,47 | 2,06 | 2,40 |
| | $1/n$ | 0,62 | 0,67 | 0,48 | 0,28 | 0,38 |
| Langmuir-1 | $K_L(\text{L/mg})$ | 0,77 | 1,32 | 6,88 | 0,04 | 0,63 |
| | $q_m(\text{mg/g})$ | 18,24 | 19,46 | 19,84 | 13,97 | 19,2 |

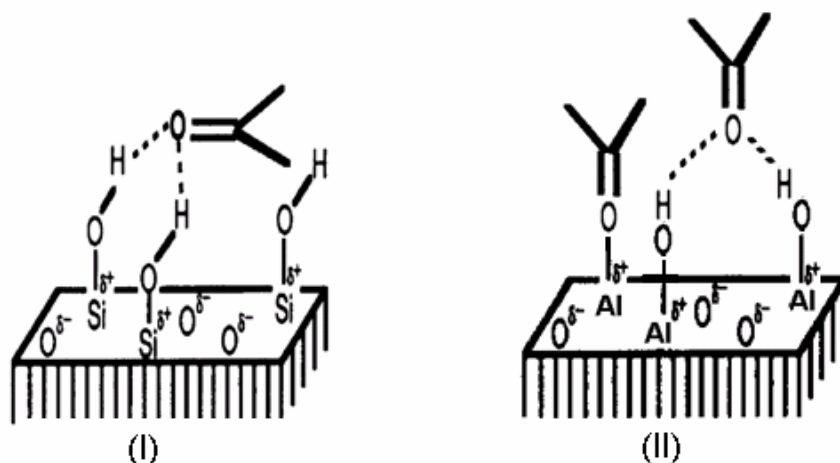
Embora o modelo de Freundlich não seja o modelo que melhor se adapta ao nosso sistema, devido a sua importância, e até mesmo por se tratar de um modelo que retrata mais as superfícies heterogêneas com as quais estamos trabalhando, entende-se ser pertinente sua análise. Observa-se, de acordo com os parâmetros calculados, que para a isoterma de Freundlich o carvão demonstra ser o melhor adsorvente, tendo a maior distribuição de sítios ativos (K_F). Quando se avalia a capacidade adsorvente ($1/n$), observa-se que essa decresce na seguinte ordem: alumina \cong sílica $>$ carvão $>$ crisotila tratada $>$ crisotila nativa. Mais uma vez, observa-se um desempenho melhor da crisotila tratada em relação à crisotila nativa em termos de quantidade de acetona adsorvida. Avaliando a isoterma de Langmuir-1, observa-se, para o carvão, um valor alto de K_L , que está relacionada à energia de adsorção e, por sua vez, corresponde à afinidade entre a superfície adsorvente e o adsorvato. Analisando a cobertura do adsorvente pelo soluto em uma monocamada (q_m), entende-se que carvão possui um alto valor de recobrimento, seguido da alumina, crisotila tratada, sílica e crisotila nativa.

Esses dados são de difícil comparação, pois não foi encontrada na literatura algo tão específico como à adsorção de acetona em cicloexano. Porém para o carvão encontram-se alguns artigos que relatam a adsorção de acetona por este adsorvente. Em um dos artigos a curva de adsorção é bastante semelhante àquela adquirida em nossos experimentos. [97] Em todos os artigos o sistema trabalhando foi diferente, normalmente as isotermas da acetona são realizadas para sistemas em fase gasosa. [98-99] Comparando nossos resultados com os resultados da literatura, observa-se uma adsorção superior em nosso sistema.

Capítulo 5

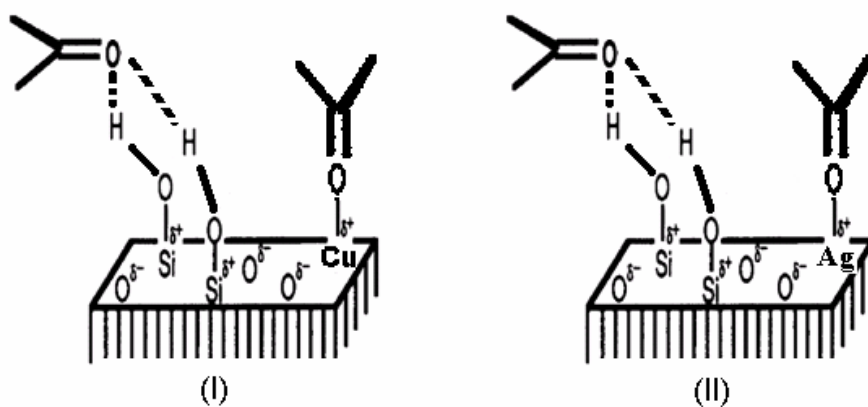
5.1 Modificação da sílica com metais

A modificação da sílica tem por objetivo melhorar as propriedades adsorventes desse material, no que diz respeito a sua interação com a acetona. A compreensão da estrutura da sílica e da alumina possibilita-nos um maior entendimento de como se dá a interação entre a superfície desses adsorventes e a acetona. Na sílica, a interação deve-se essencialmente à interação da carbonila com grupos silanóis por ligações de hidrogênio, **Esquema 9 (I)**. A alumina apresenta em sua superfície sítios ácido de Lewis (Al^+), os quais potencialmente podem levar à interação mais forte com a carbonila da acetona, conforme o **Esquema 9 (II)**. [96] Além disso, dispõe ainda de sítios ácidos de Brønsted (OH), que também podem interagir com a acetona através de pontes de hidrogênio.



Esquema 9. Interação da acetona com a superfície da: (I) sílica, (II) da alumina.

Ao adicionarmos metal à sílica, a interação na superfície desta não mais se dará somente através dos grupos silanóis, mas também através dos sítios ácidos de Lewis que serão gerados com a adição de metal, **Esquema 10**.



Esquema 10. Interação da acetona com a superfície da sílica modificada com:
(I) Cu e (II) Ag.

Na literatura, observa-se um grande número de estudo nos quais alumina [52-53] e sílica [100-106] são dopadas com metais, principalmente em estudos de catálise. Nestes estudos citados os metais escolhidos para dopagem são Ag e Cu. Existem também publicações relevantes nas quais zeólitas [107-110] são dopadas com Cu e utilizadas como adsorventes.

Assim, no presente trabalho, sílica foi dopada com Cu e Ag, em diversos teores (5-50 % M/SiO₂, onde M = Cu ou Ag). A **Tabela 5.1** apresenta os resultados de cálculo de área específica determinada pela adsorção de nitrogênio e calculado pelo método BET.

Tabela 5.1. Resultados de análise de S_{BET} das sílicas modificadas com Cu e Ag.

| Teor de metal (%) | S_{BET} (m ² /g) | |
|-------------------|-------------------------------|-----|
| | Cu | Ag |
| 0 | 646 | 646 |
| 5 | 604 | 590 |
| 30 | 578 | 454 |
| 20 | 449 | 284 |
| 50 | 406 | 54 |

De acordo com a **Tabela 5.1**, os resultados demonstram que a adição do metal resulta em uma redução da área específica, sendo que para a sílica modificada com Ag, essa queda é bem mais significativa que na sílica modificada com Cu. Alterações de d_p e v_p , não foram observadas, sugerindo que a deposição do metal deva estar ocorrendo na superfície mais externa do grão de adsorvente.

As sílicas modificadas com metais foram analisadas por SEM-EDX a fim de avaliar a homogeneidade na distribuição dos metais no adsorvente modificado quimicamente. Na **Figura 5.1** são apresentadas as micrografias correspondentes à modificação da sílica com Cu em diferentes magnitudes.

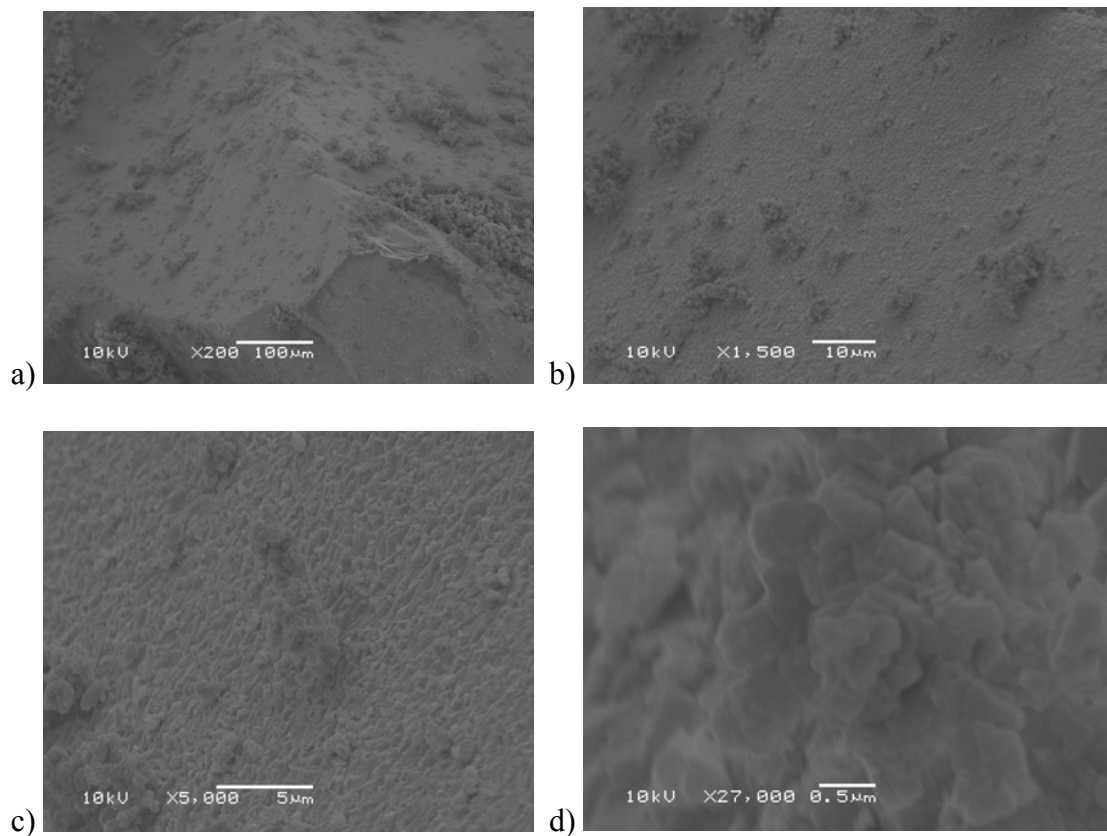


Figura 5.1. Micrografia da sílica modificada com Cu, magnitude: a) 200 ×, b) 1500 ×, c) 5000 × e d) 27000 ×.

Analisando as micrografias da **Figura 5.1**, em comparação as micrografias de sílica pura (**Figura 3.1**) nota-se que há visualmente uma modificação na superfície do adsorvente. O metal não apenas diminui a área específica da sílica (BET), mas a altera fisicamente, é visível a presença de poros na superfície. Para a sílica modificada com Cu também são realizadas análises de EDX para avaliação qualitativa do adsorvente, **Figura 5.2**.

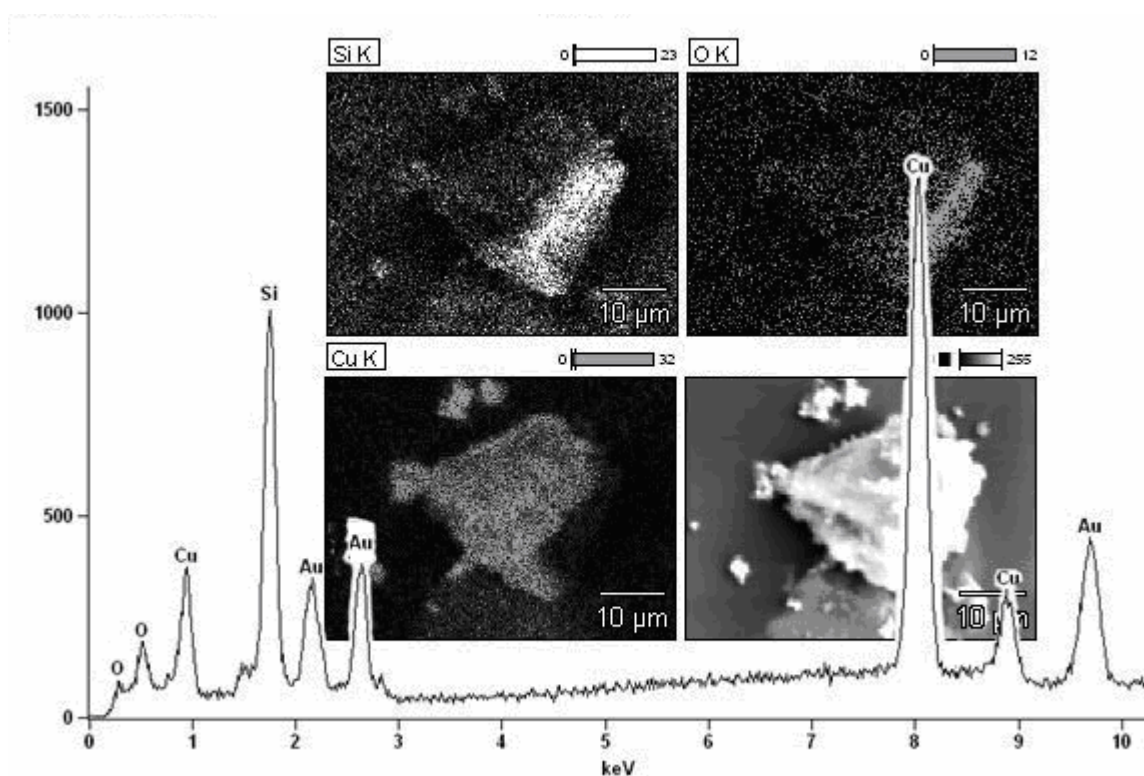


Figura 5.2. Micrografia de mapeamento da sílica modificada com Cu utilizada como adsorvente.

Nota-se a presença de Si, O e Cu na amostra. É interessante ressaltar que o Cu está heterogeneamente distribuído no grão de adsorvente. Para complementar estes dados a concentração dos elementos da amostra, em termos de razão atômica, são apresentadas na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2. Resultados de EDX das sílicas modificadas com Cu em termos de razão atômica.

| | O/ Si | Cu/ Si |
|-----------------|-------|--------|
| Cu (10%) | 0.06 | 0.11 |
| Cu (50%) | 0.14 | 1.07 |

Observa-se que a quantidade de metal adicionado à sílica foi praticamente todo incorporado por este adsorvente.

Análises de SEM-EDX também foram realizadas nas amostras de sílica dopada com Ag. Na **Figura 5.3** observamos os resultados das micrografias deste adsorvente.

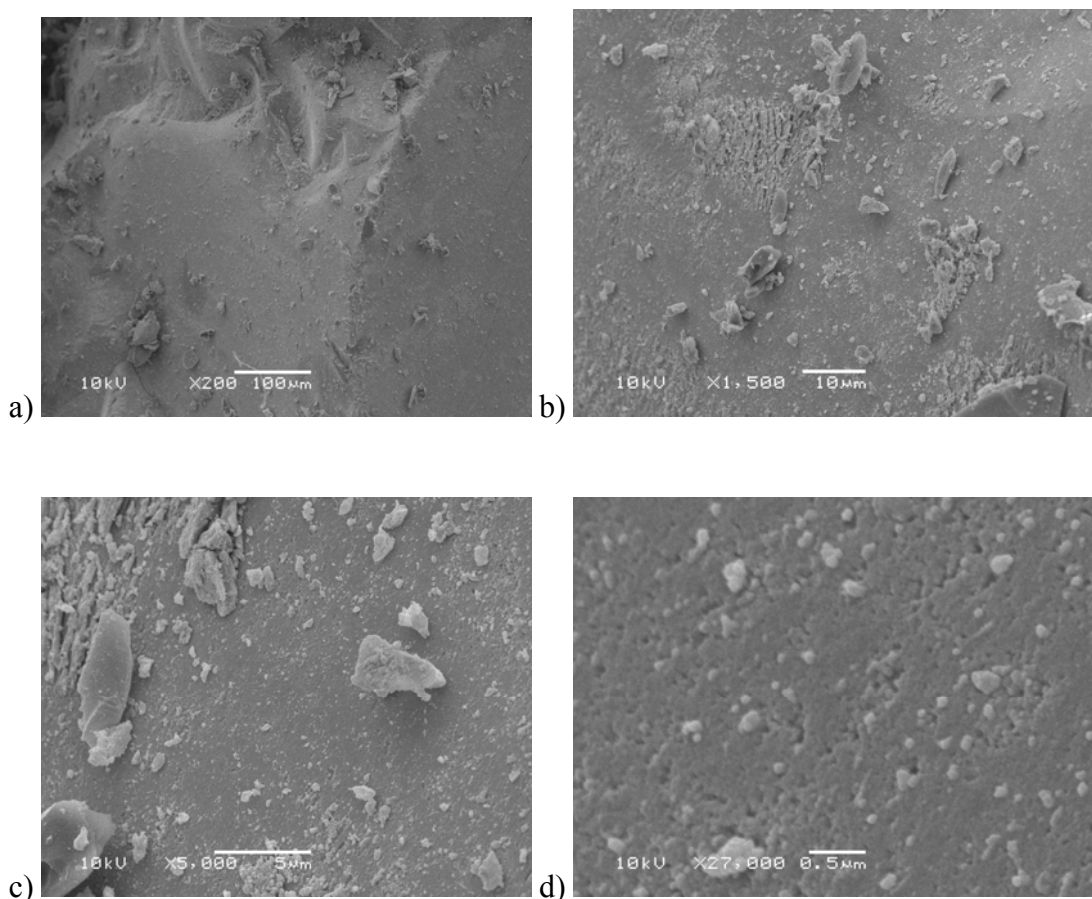


Figura 5.3. Micrografias da sílica modificada com Ag, magnitude de: a) 200 ×, b) 1500 ×, c) 5000 × e d) 27000 ×.

Nota-se que a Ag, comparando com a Si pura, (**Figura 3.1**), não modifica visivelmente a superfície da sílica tanto quando o Cu. Para a sílica modificada com Ag foram realizadas análises de EDX para avaliação qualitativa do adsorvente, **Figura 5.4**.

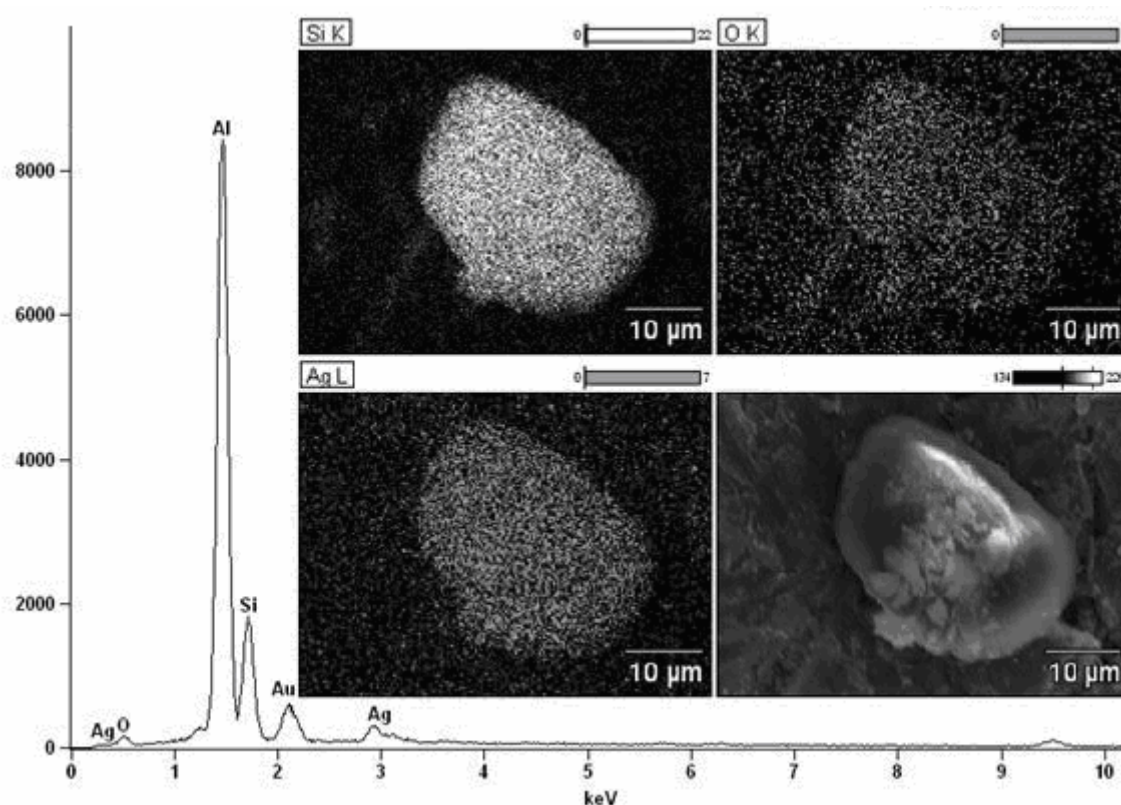


Figura 5.4. Micrografia de mapeamento da sílica modificada com Ag utilizada como adsorvente.

Na **Figura 5.4** observa-se a presença de Si, O e Ag. Nota-se que a Ag está heterogeneamente distribuída sobre o grão de sílica. Os dados de EDX foram avaliados, em termos de razão atômica e são apresentadas na **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3. Resultados de EDX das sílicas modificadas com Ag, em termos de razão atômica.

| | O/ Si | Ag/ Si |
|-----------------|-------|--------|
| Ag (10%) | 0.05 | 0.08 |
| Ag (50%) | 0.11 | 0.72 |

Quando comparamos as sílicas modificadas com Cu em relação as modificadas com Ag observamos que estas fixam uma menor quantidade de metal, quando adicionado um mesmo teor. É provável que esse fator modifique de alguma forma o potencial de adsorção destas sílicas.

Nas análises por SEM-EDX, além da distribuição do metal em um grão, é possível realizar uma análise pontual de distribuição de metal. Esse resultado é interessante porque complementa os resultados das micrografias de mapeamento, possibilitando a avaliação da homogeneidade na distribuição dos metais nos adsorventes modificados quimicamente. Os grãos utilizados para essa análise são apresentados na **Figura 5.5**.

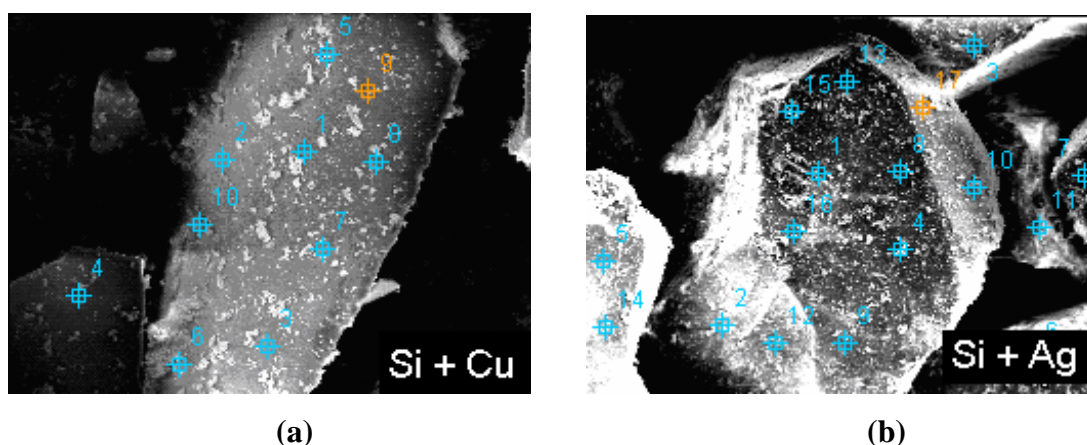


Figura 5.5. Micrografia da sílica modificada com: a) Cu (50%) e b) Ag (50%), ambas com magnitude de 20000 \times .

Nesta análise são selecionados alguns pontos, marcados na **Figura 5.5**, sendo os teores de metal expressos em termos de razão atômica M/Si na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4. Razão M/Si (M = Cu, Ag) na sílica modificada com 50% de metal.

| Ponto | Cu/Si | Ag/Si |
|-------|-------|-------|
| 1 | 1,09 | 1,16 |
| 2 | 1,18 | 0,89 |
| 3 | 0,95 | 0 |
| 4 | 1,52 | 1,36 |
| 5 | 0,80 | 0,90 |
| 6 | 1,26 | 0,88 |
| 7 | 1,07 | 0 |
| 8 | 0,84 | 1,27 |
| 9 | 0,97 | 1,37 |
| 10 | 1,25 | 1,44 |
| 11 | - | 0,79 |
| 12 | - | 0 |
| 13 | - | 1,10 |
| 14 | - | 0,73 |
| 15 | - | 0,79 |
| 16 | - | 2,42 |
| 17 | - | 1,40 |

De acordo com a tabela acima, os teores atômicos são variáveis, atingindo valor médio 1.093 ± 0.2069 para Cu/Si e 0.97 ± 0.582 para Ag/Si. Com base no desvio padrão entende-se que a heterogeneidade da amostra de sílica modificada com Cu é menor do que na amostra de sílica modificada com Ag. Cabe salientar, que há pontos isentos de metal no caso da sílica modificada com Ag.

Pelas análises de SEM-EDX, nota-se que a incorporação de metal depende da natureza do metal adicionado. A sílica consegue incorporar maiores porcentagens de

Cu, para um mesmo teor adicionado. Quando é adicionado 10% de metal, há incorporação de praticamente todo o metal adicionado na modificação com Cu, enquanto Ag incorpora 80%. Quando se altera mais drasticamente a sílica, adição de 50% de metal, novamente há incorporação de todo metal adicionado no caso do Cu, enquanto apenas 70 % de Ag é incorporado pelo adsorvente.

As sílicas modificadas também foram caracterizadas por XRD. Os difratogramas correspondentes à sílica dopada com Cu e Ag são apresentados na **Figuras 5.6 e 5.7**, respectivamente.

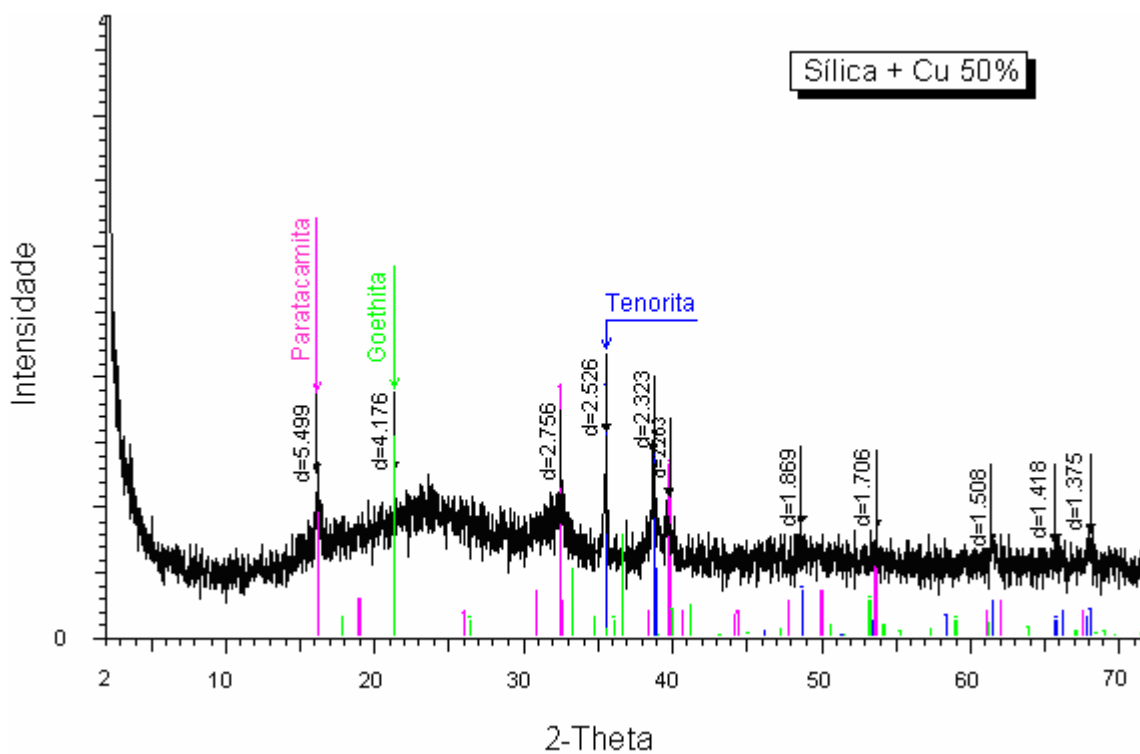


Figura 5.6. Difratograma da sílica modificada com Cu (50%).

O difratograma da sílica modificada com Cu (50%) apresenta sinais característicos da presença de Cu [111-115], de paratacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), tenorita (CuO) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), este último provavelmente oriundo de alguma contaminação de ferro na sílica utilizada.

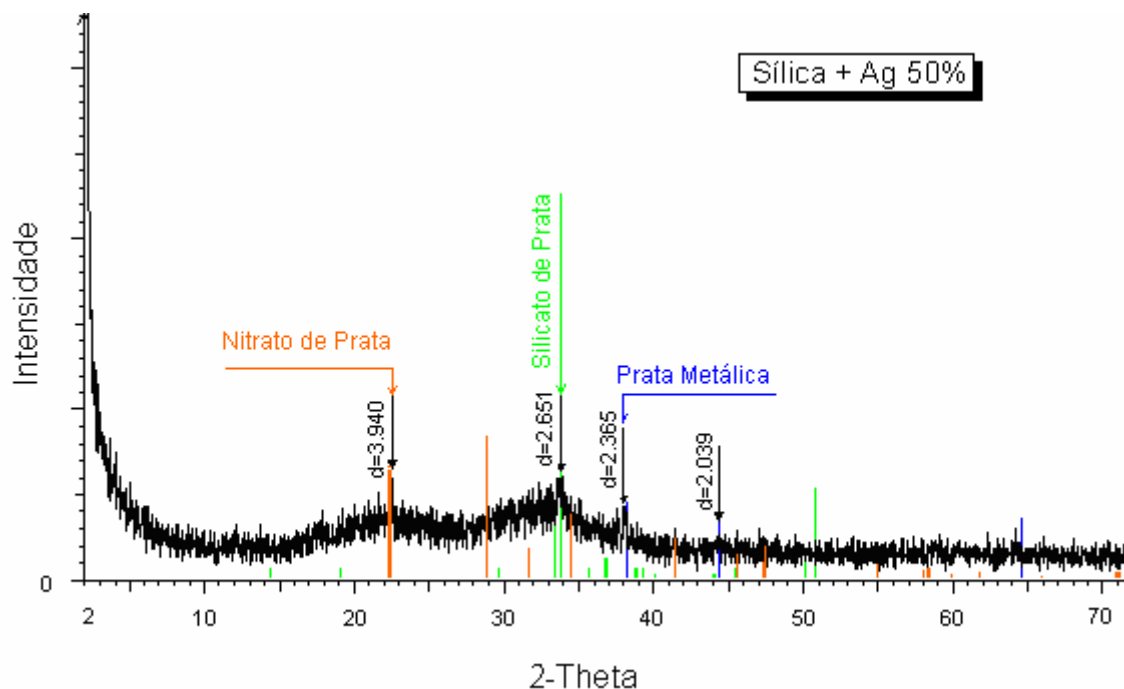


Figura 5.7. Difratograma da sílica modificada com Ag (50%).

Na sílica modificada com Ag, observam-se sinais característicos da dopagem com este metal [16-115], como prata metálica (Ag), silicato de prata ($\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) e nitrato de prata (AgNO_3) este último proveniente do reagente utilizado na modificação. É interessante ressaltar que na modificação da sílica com Cu há formação de um óxido, diferentemente do que ocorre na modificação da sílica com Ag onde observa-se a presença de prata metálica. Essa diferença pode resultar em mudanças na capacidade de adsorção nas duas sílicas, visto que a Ag metálica é um sítio ácido de Lewis, o que pode vir a provocar interações mais fortes com a molécula de acetona.

Após a caracterização dos adsorventes modificados, restava avaliar sua capacidade de adsorção. Para tanto, com as duas sílicas modificadas, foram realizados testes de adsorção de acetona em ciclohexano, onde foi avaliada a capacidade de adsorção em relação ao teor de metal adicionado ao adsorvente. Os resultados são apresentados na **Figura 5.8**.

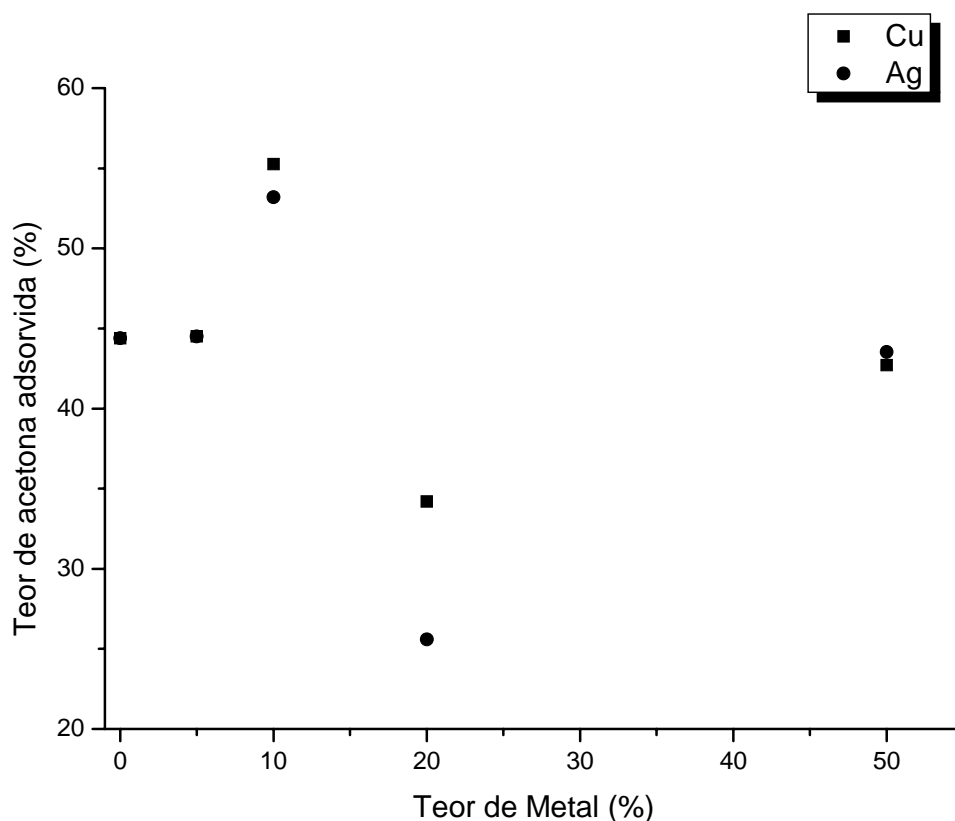


Figura 5.8. Teor de acetona adsorvida em sílicas modificadas com metais em função do teor de metal adicionado.

O comportamento da sílica modificada, independente do metal utilizado, foi bastante semelhante. Uma adição de 10% de metal mostrou-se positiva, visto que melhorou a capacidade adsorvente do material quando comparado à sílica pura ou àquela modificada com 5% de metal. Contudo, quando se dobra a quantidade de metal adicionado à sílica (20%), nota-se que sua presença demonstra ser desfavorável, visto que diminui muito a quantidade de acetona adsorvida. Um aumento ainda maior de metal (50%) aumenta a capacidade do material adsorvente. Nota-se ausência de tendência definida na relação entre o teor de metal e a capacidade de adsorção da acetona. Logo, o efeito é bastante complexo, não sendo regido provavelmente apenas por um fator. O processo final de adsorção da acetona pode ser o resultado de vários fatores tais como área específica, densidade de cargas e concentração de grupos OH na

superfície. Cabe lembrar que esse último é um fator bastante importante na capacidade adsorvente, sobretudo no caso da sílica (vide **Esquema 9**).

Para tentar elucidar o efeito que a adição dos diferentes teores dos metais estudados causou na concentração de grupos OH existente na superfície da sílica, realizaram-se análise por DRIFTS, correlacionando à área dos grupos OH (silanol) com o teor de metal imobilizado. Para normalização do sinal, a área da banda centrada em 3650 cm^{-1} (grupos OH) foi dividida pela área da banda a 1867 cm^{-1} (harmônico Si-O-Si), tomado como padrão interno por ser invariável nessas condições de análise. [116] A **Figura 5.9** expressa a relação resultante.

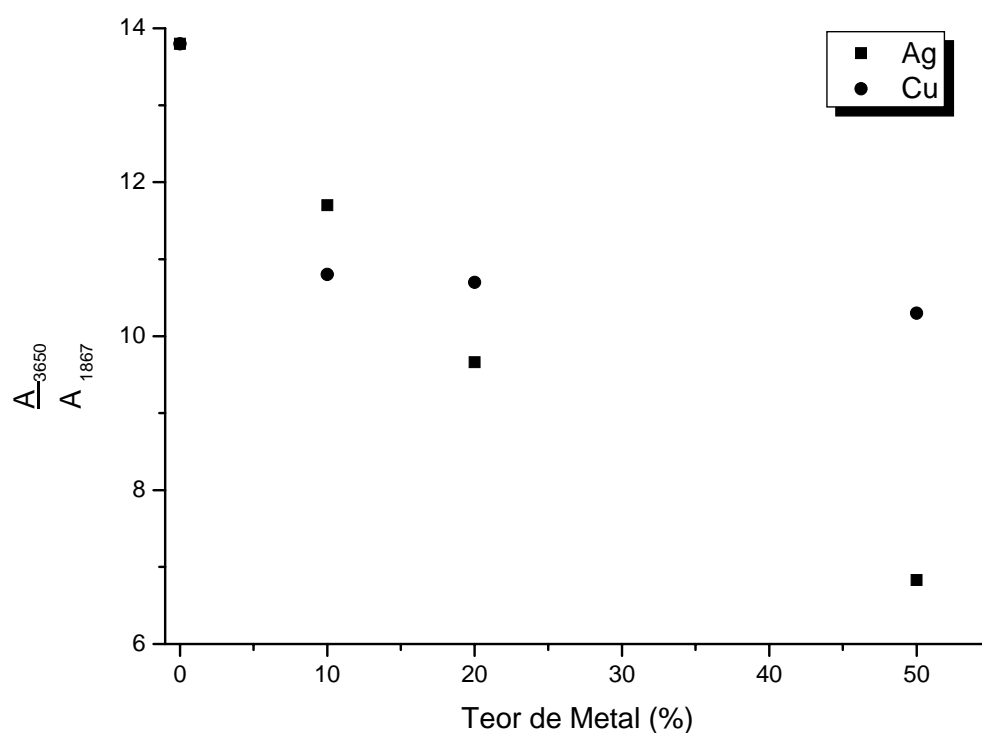


Figura 5.9. Relação entre teor de metal adicionado na modificação da superfície da sílica e a razão entre áreas das bandas a 3650 cm^{-1} (grupos OH) e 1867 cm^{-1} (harmônico Si-O-Si).

De acordo com os resultados da **Figura 5.9**, observa-se que o aumento da concentração de metal gerou uma diminuição da razão de áreas e, conseqüentemente, da concentração de grupos OH. Essa diminuição foi bem mais evidente quando a

modificação da sílica foi feita com Ag. Trata-se aqui de um efeito antagônico. Por um lado, o crescimento do teor de metal deve aumentar o número de sítios ácidos potenciais de imobilização. Por outro lado, observa-se que essa modificação da sílica acarreta uma redução de grupos silanóis, que por sua vez, são também grupos potenciais de adsorção.

A adsorção de acetona sobre a superfície da sílica modificada com metais foi monitorada por DRIFTS. O estiramento $\nu_{(C=O)}$ para acetona isolada aparece em 1715 cm^{-1} . [117] Os resultados referentes ao deslocamento da banda de carbonila da acetona em sílica pura e sílica modificada com Cu e Ag são apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5. Número de onda ($\nu_{C=O} \text{ cm}^{-1}$) da banda de C=O da acetona adsorvida na sílica pura e sílica modificada com Cu. Resolução: 4 cm^{-1} .

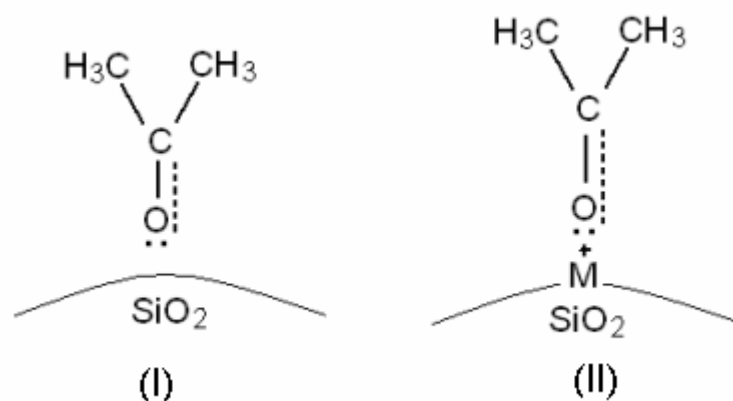
| Amostra | $\nu_{C=O} (\text{cm}^{-1})$ |
|---------------------------|------------------------------|
| Sílica + acetona | 1711 |
| Sílica + Cu 10% + acetona | 1697 |
| Sílica + Cu 50% + acetona | 1692 |

De acordo com a **Tabela 5.5**, a interação da carbonila com o adsorvente é marcada por uma redução da frequência de absorção na região do espectro de infravermelho à medida que o teor de Cu aumenta na superfície da sílica. Resultados semelhantes foram observados no caso do adsorvente modificado com Ag, **Tabela 5.6**.

Tabela 5.6. Número de onda ($\nu_{C=O} \text{ cm}^{-1}$) da banda de C=O da acetona adsorvida na sílica pura e sílica modificada com Ag. Resolução: 4 cm^{-1} .

| Amostra | $\nu_{C=O} (\text{cm}^{-1})$ |
|---------------------------|------------------------------|
| Sílica + acetona | 1711 |
| Sílica + Ag 10% + acetona | 1694 |
| Sílica + Ag 50% + acetona | 1691 |

Considerando os dados apresentados nas **Tabelas 5.5** e **5.6**, nota-se um pequeno deslocamento da banda (C=O) para menores valores de número de onda quando a sílica é modificada, independente do metal utilizado. Isto significa uma redução do caráter de ligação dupla da carbonila, provavelmente devido a sua coordenação ao centro metálico (sítio ácido de Lewis) presente na superfície da sílica (vide **Esquema 11**).



Esquema 11. Interação da acetona sobre superfície da: **(I)** sílica, **(II)** sílica modificada com metal (M^+).

Avaliando-se todos esses fatores, entende-se que a concentração de OH e o aumento da acidez de Lewis através do aumento do teor de metal adicionado são fatores que competem entre si. Para baixos teores, a adição de metal mostra ser eficiente na adsorção da acetona: há um balanço entre a quantidade de metal ligado à superfície e a concentração de OH existente na mesma. Contudo, quando essa quantidade de metal é dobrada (20% de metal), há uma significativa redução de OH na superfície, culminando em uma redução na adsorção de acetona. O aumento de teor de metal na superfície (50% de metal), mesmo com a diminuição da concentração de OH, resulta em um fator positivo na adsorção de acetona, provavelmente por garantir um teor superior de sítios ácido de Lewis. Cabe salientar que, em geral, nos processos de adsorção ocorre uma variedade de mecanismos como a transferência externa de massa do soluto, difusão de partículas e adsorção por sítios. [95] Embora muitos dados sejam avaliados, é difícil prever cada passo envolvido nesses processos. Em termos de área específica há sempre uma diminuição, à medida que se aumenta o teor de metal, independente da natureza do metal. Conforme anteriormente comentado, a observação de que os valores

de d_p e v_p permanecem inalterados, sugerindo que a modificação esteja ocorrendo na superfície da sílica modificada.

Capítulo 6

6.1 Modificação da crisotila tratada com metais

Devido à maior capacidade de adsorção demonstrada pela sílica após sua modificação com metais, o mesmo estudo foi estendido à crisotila tratada. A capacidade adsorvente deste material já tinha sido comprovada, principalmente após o tratamento ácido. Desta forma realizou-se a modificação e caracterização do material modificado.

A crisotila tratada, assim como a sílica, foram dopadas com Cu e Ag, nos teores de 10 e 50 % M/SiO₂, onde M = Cu ou Ag. A **Tabela 6.1** apresenta os resultados de cálculo de área específica obtidos pelo método BET, através de adsorção de nitrogênio. Cabe lembrar que a área específica da crisotila tratada é de 294 m²/g (**Tabela 3.1**).

Tabela 6.1. Análise das propriedades texturais da crisotila tratada, posteriormente modificada com Cu e Ag.

| Teor de metal (%) | S (m ² /g) | |
|-------------------|-----------------------|------|
| | Cu | Ag |
| 10 | 136 | 27 |
| 50 | 31 | < 10 |

Os resultados obtidos pelo método BET com relação às propriedades texturais da crisotila tratada com Cu e Ag tem comportamento bastante semelhante àqueles da sílica modificada: um aumento do teor de metal acarreta uma redução da área específica, sendo essa redução mais significativa no caso da modificação da crisotila tratada com Ag.

A crisotila tratada modificada com metais também foi analisada através da técnica de SEM-EDX, a fim de avaliar a distribuição dos metais no adsorvente modificado quimicamente. Para a crisotila modificada com Cu são apresentadas micrografias na **Figura 6.1**.

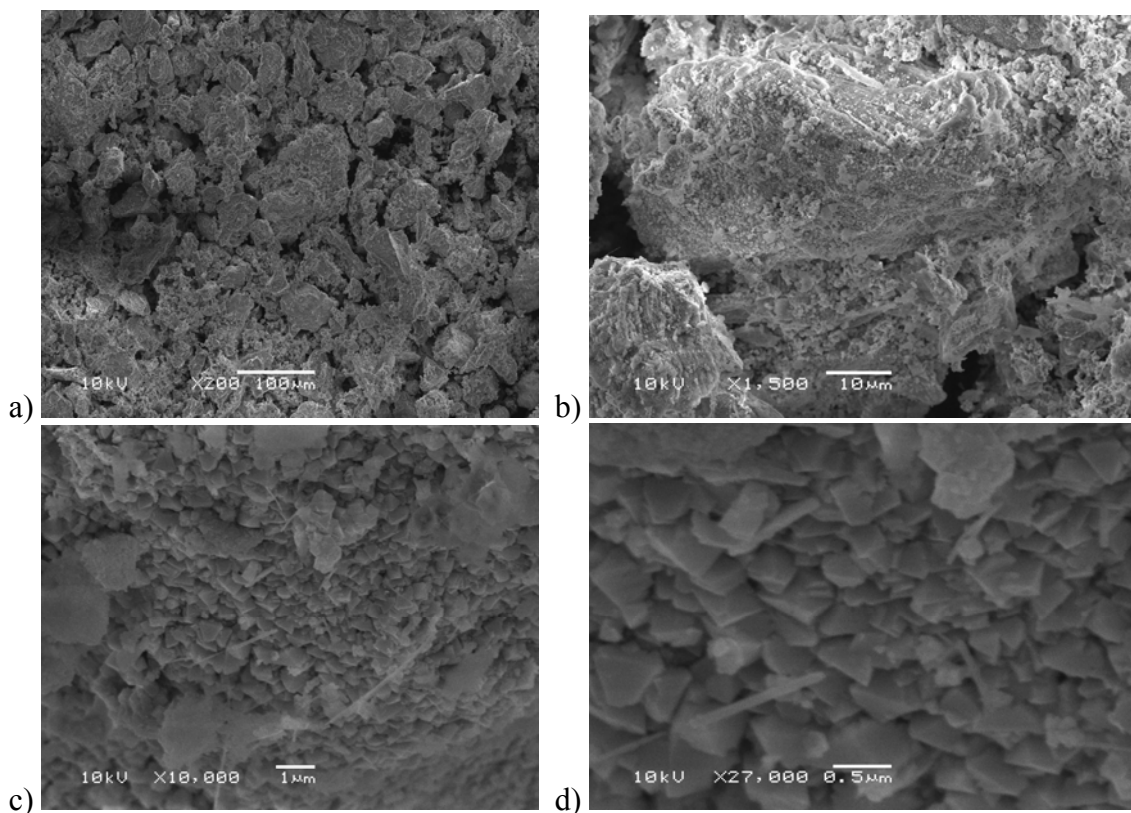


Figura 6.2. Micrografias da crisotila tratada modificada com Cu, magnitudes: a) 200 ×, b) 1500 ×, c) 10000 × e d) 27000 ×.

Quando se observa a micrografia da crisotila tratada sem dopante (Capítulo 3, **Figura 3.4**, imagens c e d) nota-se uma estrutura completamente fibrosa. É interessante observar nas micrografias da **Figura 6.2** que há uma mudança física significativa desta

característica, analogamente ao que fora observado na modificação da sílica com Cu. O resultado da análise por SEM-EDX para esse sistema é mostrado na **Figura 6.2**.

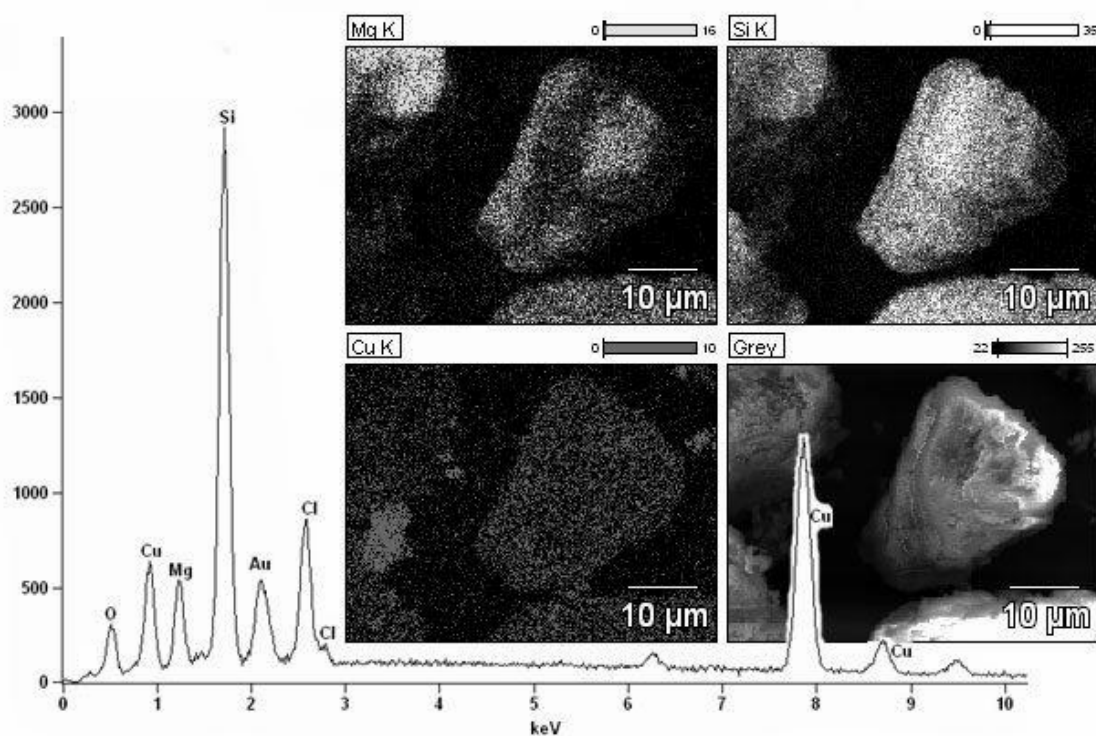


Figura 6.2. Micrografia de mapeamento da crisotila tratada modificada com Cu .

Conforme **Figura 6.2**, nesse adsorvente modificado encontram-se Si, O, Mg (da própria crisotila), Cu e Cl, esse último provavelmente residual do composto de cobre empregado. Na **Tabela 6.2** são apresentados os resultados quantitativos de EDX para este adsorvente, em termos de razão atômica.

Tabela 6.2. Resultados de EDX das crisotilas tratadas modificadas com Cu em termos de razão atômica.

| | Mg/Si | Cu/si |
|-----------------|-------|-------|
| Cu (10%) | 0.05 | 0.09 |
| Cu (50%) | 0.06 | 0.45 |

Observa-se que a razão atômica Mg/Si não se alterou muito, em comparação com a **Tabela 3.3**, com a dopagem de cobre. A crisotila tratada conseguiu incorporar altas quantidades de metal para uma dopagem de 10 % de Cu, porém quando dopado com uma maior quantidade de metal, 50% Cu, a alta incorporação não é mantida, principalmente quando comparado a sílica que conseguiu incorporar praticamente todo o Cu adicionado na dopagem (Capítulo 5, **Tabela 5.2**)

As mesmas caracterizações foram realizadas para a crisotila tratada, modificada com Ag. As micrografias para este adsorvente são apresentadas na **Figura 6.3**.

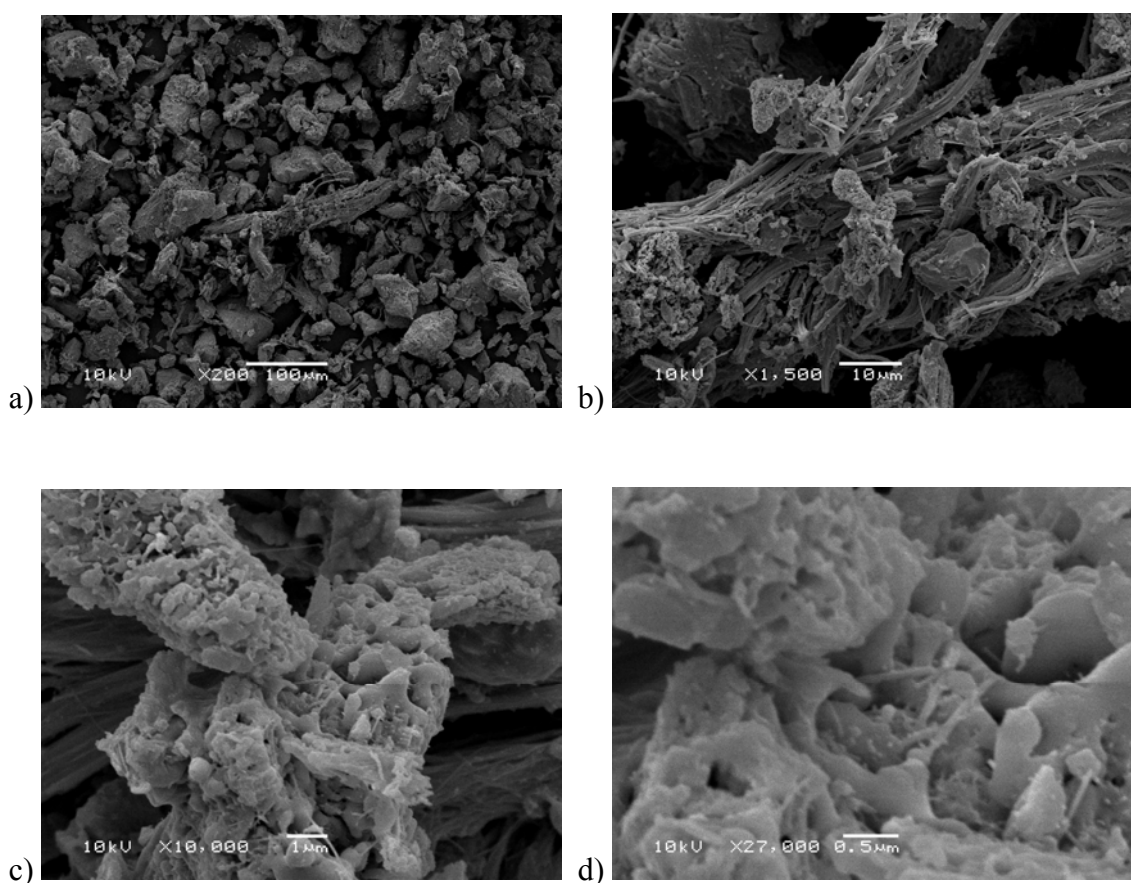


Figura 6.3. Micrografias da crisotila tratada modificada com Ag, magnitudes de: a) 200 \times , b) 1500 \times , c) 10000 \times e d) 27000 \times .

De acordo com a **Figura 6.3**, a crisotila tratada modificada com Ag tem características bastante particulares: a forma fibrosa da crisotila tratada sem dopante é mantida (Capítulo 3, **Figura 3.4**, imagens c e d), porém a natureza heterogênea dos

poros parece ser mais presente. Na sílica, com o mesmo dopante, não são observadas alterações em sua superfície, o que não acontece aqui com a crisotila tratada. A análise por SEM-EDX é apresentada na **Figura 6.4**.

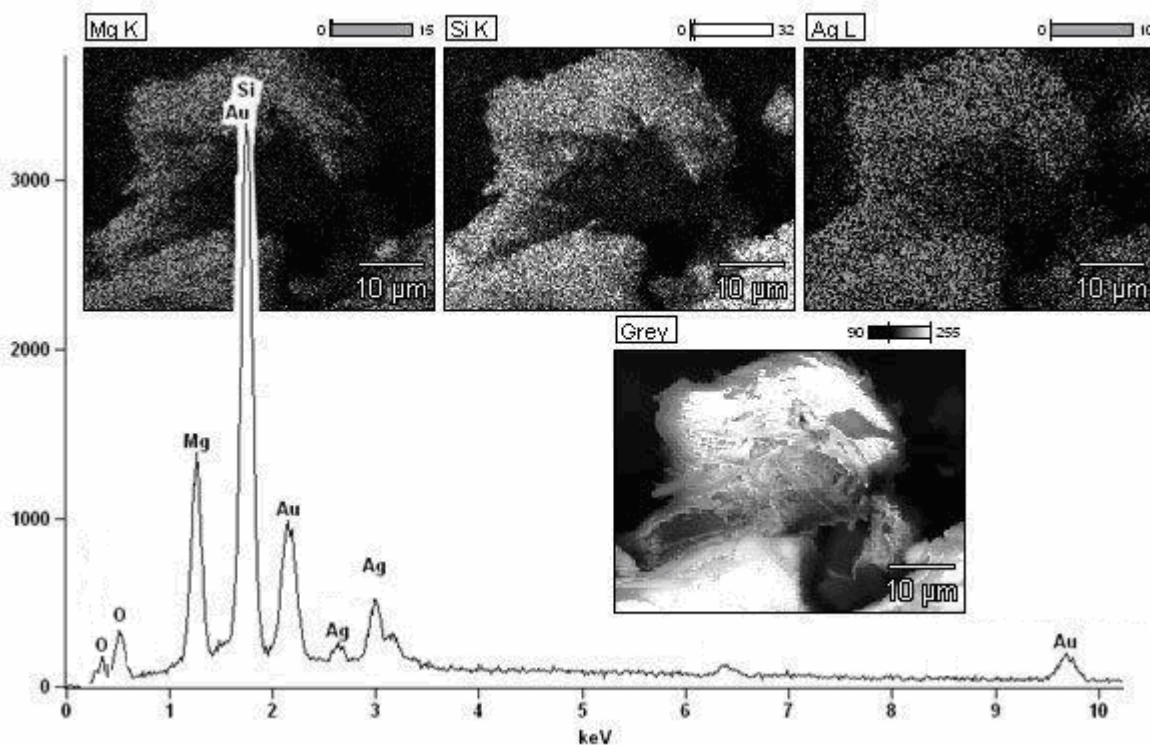


Figura 6.4. Micrografia de mapeamento da crisotila tratada modificada com Ag.

De acordo com a **Figura 6.4**, na crisotila tratada dopada com Ag é constatada a presença de O, Si, Ag e Mg. Na **Tabela 6.3** são apresentados os resultados expressos em termos de razão atômica.

Tabela 6.3. Resultados de EDX das crisotilas modificadas com Ag em termos de razão atômica.

| | Mg/Si | Ag/Si |
|----------|-------|-------|
| Ag (10%) | 0.07 | 0.10 |
| Ag (50%) | 0.04 | 0.50 |

Novamente não há uma alteração significativa na razão atômica Mg/Si, em comparação com a **Tabela 3.3**, na dopagem com Ag. A crisotila tratada conseguiu incorporar praticamente toda a Ag utilizada na dopagem com 10% deste metal, mas, semelhante ao que ocorre com o Cu, para maiores valores de metal adicionado esta alta incorporação não é mantida.

A crisotila tratada modificada com Cu e Ag foram caracterizada por XRD. Os difratogramas correspondentes são apresentados nas **Figuras 6.5** e **6.6**, respectivamente.

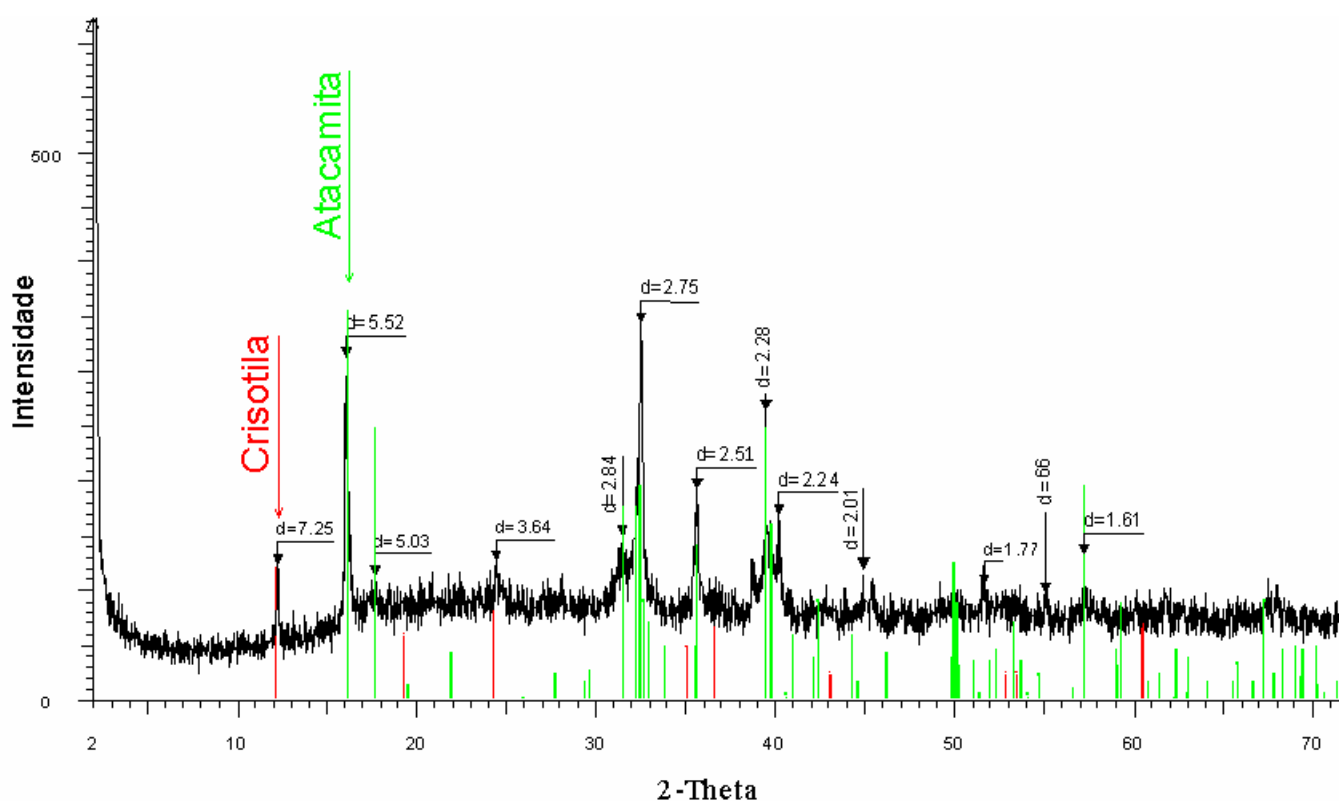


Figura 6.5. Difratograma da crisotila tratada modificada com Cu (50%).

O difratograma da crisotila tratada após a dopagem com Cu (50%) apresenta sinais característicos da presença de crisotila em $2\theta = 12,2; 19,2; 24,3; 35,9; 61,8$ e 64 . Existe um alargamento do sinal na faixa e $18-30^\circ$ (2θ), que pode ser atribuído à presença de sílica amorfa, formada a partir do tratamento ácido realizado na crisotila nativa. Os picos que são observados a $2\theta = 16,1; 32,4; 36,6; 39,8; 50$ e $57,1$ são atribuídos à atacamida ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$).[111-114]

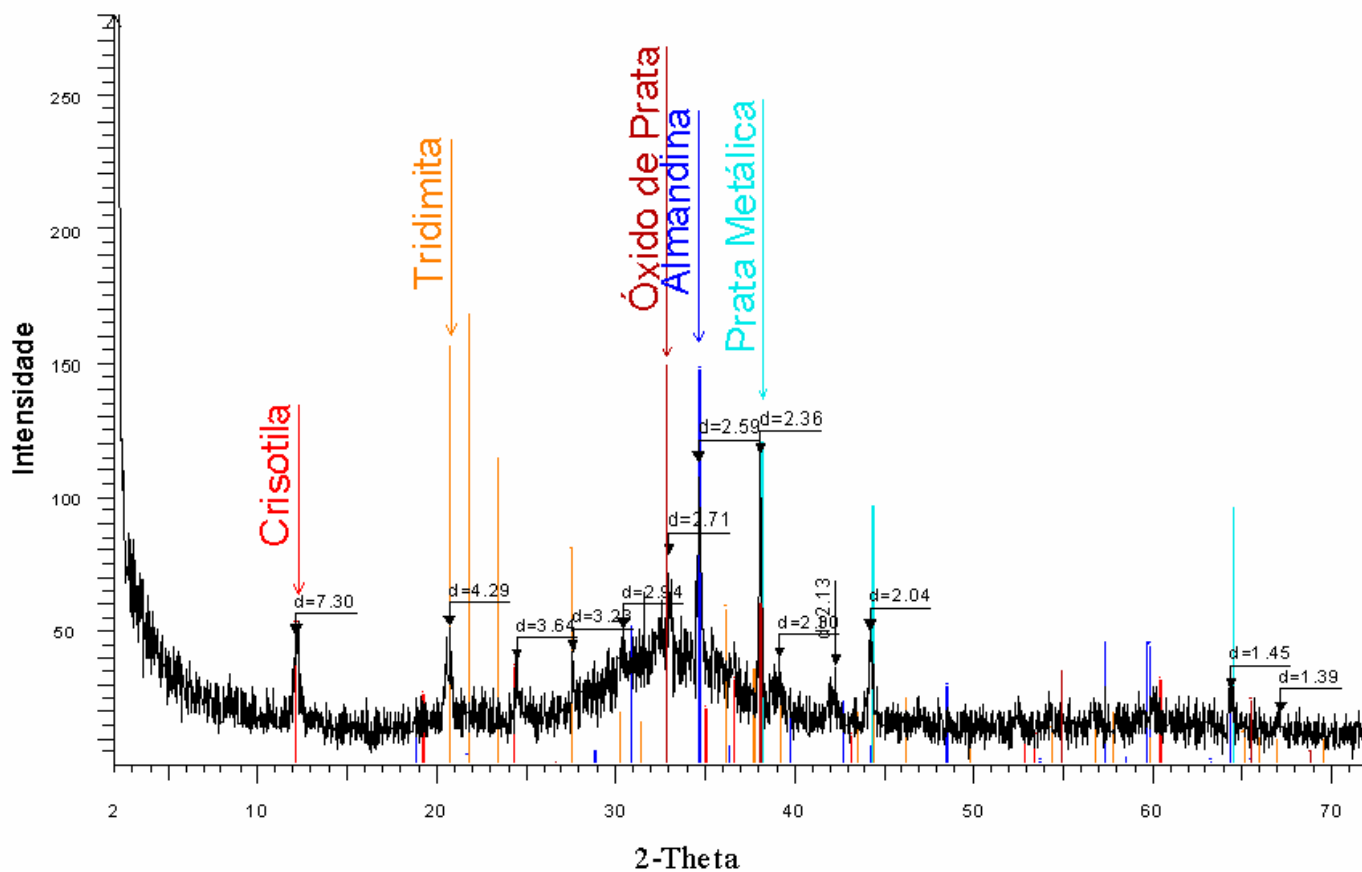


Figura 6.6. Difratoograma da crisotila tratada modificada com Ag (50%).

No difratograma da **Figura 6.6**, observam-se novamente os picos correspondentes à crisotila. Os picos a $2\theta = 20,9$ a $32,9$ são atribuídos à presença de óxido de prata (Ag_2O) e a $2\theta = 34,8$ e $38,1$ à prata metálica (Ag). [16-116]

A crisotila modificada com Cu e Ag foi também avaliada em sua capacidade de adsorção de acetona contida em ciclohexano. Os resultados são apresentados na **Figura 6.7**.

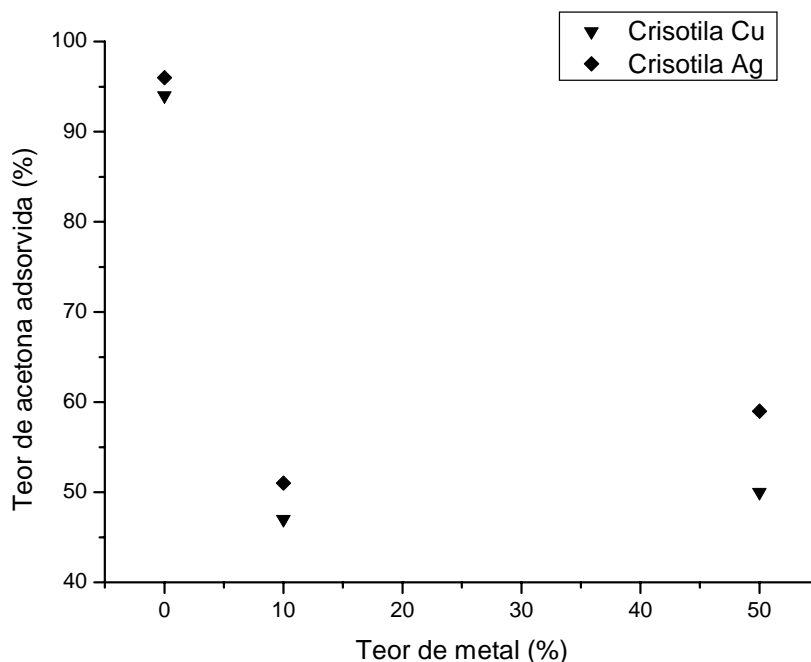


Figura 6.7. Teor de acetona adsorvida pelas crisotila tratada modificadas com metais.

De acordo com a **Figura 6.7**, a adição do metal, independente de sua natureza e do teor adicionado, acarreta uma redução significativa na capacidade de adsorção de acetona. A crisotila tratada sem adição de metal mostra-se, portanto, mais eficiente na adsorção de acetona. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser que os metais estejam ocupando os sítios potenciais de adsorção, ou seja, sítios que a princípio estariam disponíveis para adsorção de acetona são ocupados por metais. Cabe salientar que a crisotila tratada, como já citado anteriormente, não consegue fixar uma grande quantidade de metal, principalmente quando comparada à sílica. Por exemplo, para uma adição de 50% de Cu a sílica fixa praticamente todo o metal adicionado, enquanto apenas 45% do metal é fixado pela crisotila tratada. No caso da Ag para uma adição de 50% de metal, sílica fixa 79% contra 50% de metal fixado pela crisotila tratada.

Além disso, não se pode negligenciar que a modificação da crisotila tratada com esses metais acarretou uma perda de área específica significativa, que por sua vez deve estar contribuindo para a redução de sua capacidade de adsorção.

A adsorção de acetona sobre a superfície da crisotila tratada modificada com metais foi monitorada por DRIFTS. O estiramento $\nu_{(C=O)}$ para acetona isolada aparece em 1715 cm^{-1} . [117] Os resultados referentes ao deslocamento da banda de carbonila da

acetona na crisotila tratada e crisotila tratada modificada são apresentados nas **Tabelas 6.4 e 6.5**.

Tabela 6.4. Número de onda ($\nu_{C=O}$) da banda de carbonila da acetona adsorvida na crisotila tratada e crisotila tratada dopada com Cu. Resolução: 4 cm^{-1} .

| Amostra | $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Crisotila tratada + acetona | 1707 |
| Crisotila tratada + Cu 10% + acetona | 1696 |
| Crisotila + Cu 50% + acetona | 1692 |

De acordo com a **Tabela 6.4**, a interação da carbonila com o adsorvente é marcada por uma diminuição da frequência de absorção no espectro de infravermelho à medida que o teor de Cu aumenta na superfície da crisotila tratada. É interessante notar que a crisotila tratada sem adição de metal apresenta uma interação mais forte pela acetona do que a sílica, na mesma condição (**Tabela 5.5**), tendo em vista a magnitude do deslocamento da banda. Resultados semelhantes foram observados no caso do adsorvente modificado com Ag (**Tabela 6.5**).

Tabela 6.5. Número de onda ($\nu_{C=O}$) da banda da carbonila da acetona adsorvida na crisotila tratada e crisotila tratada dopada com Ag. Resolução: 4 cm^{-1} .

| Amostra | $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) |
|------------------------------|----------------------------------|
| Crisotila tratada + acetona | 1707 |
| Crisotila + Ag 10% e acetona | 1704 |
| Crisotila + Ag 50% e acetona | 1698 |

Considerando os dados apresentados nas **Tabelas 6.4 e 6.5**, nota-se um pequeno deslocamento da banda (C=O) para valores de número de onda menores quando a crisotila tratada é modificada, independente do metal utilizado. Isto significa uma

redução do caráter de ligação dupla da carbonila, provavelmente devido a sua coordenação ao centro metálico.

Nota-se que os dois adsorventes modificados têm comportamento distinto quanto à adição do metal. Para a sílica, uma dopagem com 10% de metal (Cu ou Ag) é eficiente, pois resulta em bons resultados de adsorção, devido ao fato de relacionar de forma eficiente, o teor de metal e a concentração de grupos OH da superfície da sílica, que, como mencionado anteriormente, é essencial para capacidade de adsorção da sílica.

No caso da crisotila tratada, a dopagem com metal, independente do teor, demonstra ser desfavorável, mesmo resultando em uma maior interação entre a acetona e o centro metálico, conforme **Tabelas 6.4 e 6.5**. Para essas dopagens, não houve aumento da quantidade de acetona adsorvida, ao contrário a capacidade do adsorvente dopado diminuiu significativamente. Sendo assim, para nossos sistemas, a crisotila tratada dopada parece ser menos eficiente do que a sílica dopada no processo de adsorção de acetona em cicloexano. Contudo, cabe avaliar se, o solvente percolado por esses adsorventes é adequado para ser empregado em reações de polimerização.

Capítulo 7

7.1 Reações de polimerização

As reações de polimerização visaram avaliar basicamente dois aspectos:

- (i) a resistência de catalisadores Ziegler-Natta suportados e não suportados frente à contaminação do meio reacional com acetona;
- (ii) a eficiência dos adsorventes na retenção da acetona contida em cicloexano.

7.1.1 Contaminação de meio reacional

Sistemas Ziegler-Natta suportados e não suportados foram testados em reações de polimerização de etileno em meio reacional contaminado com acetona. A quantidade de contaminante utilizada foi na faixa de 5-80 ppm e os resultados são apresentados na **Figura 7.1**.

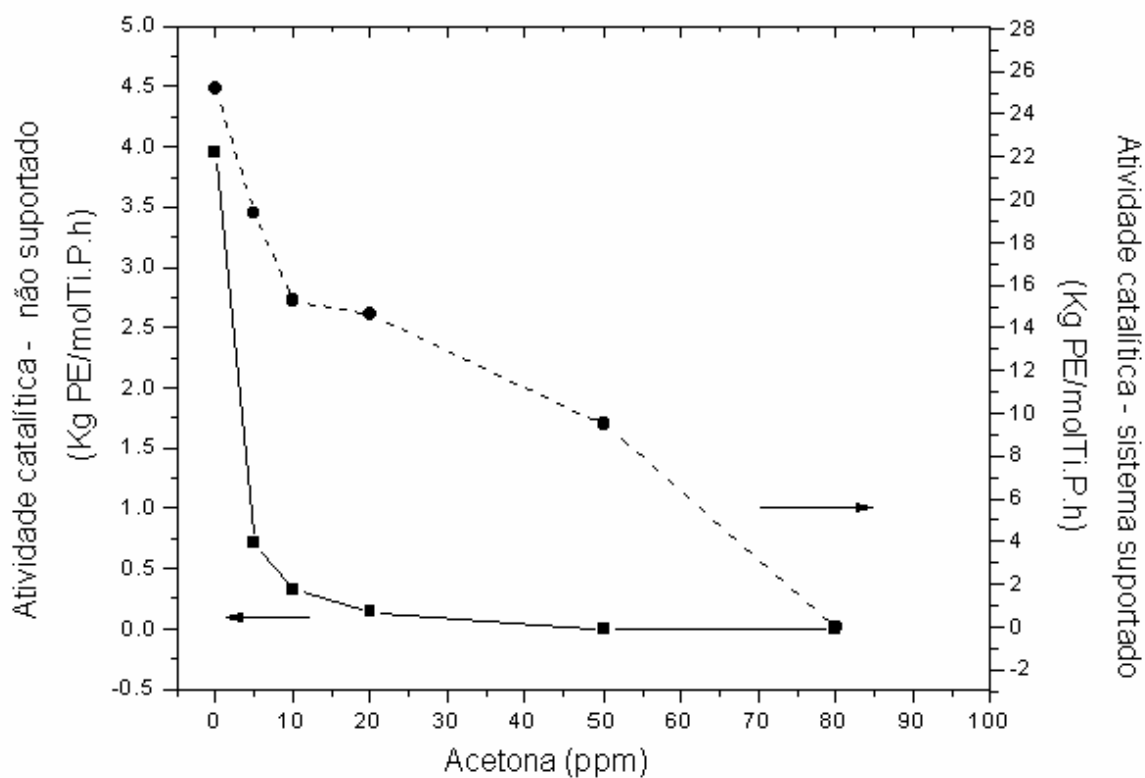
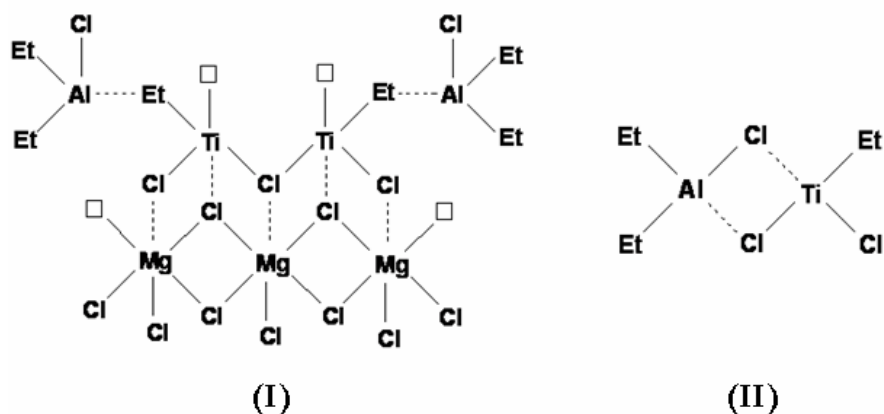


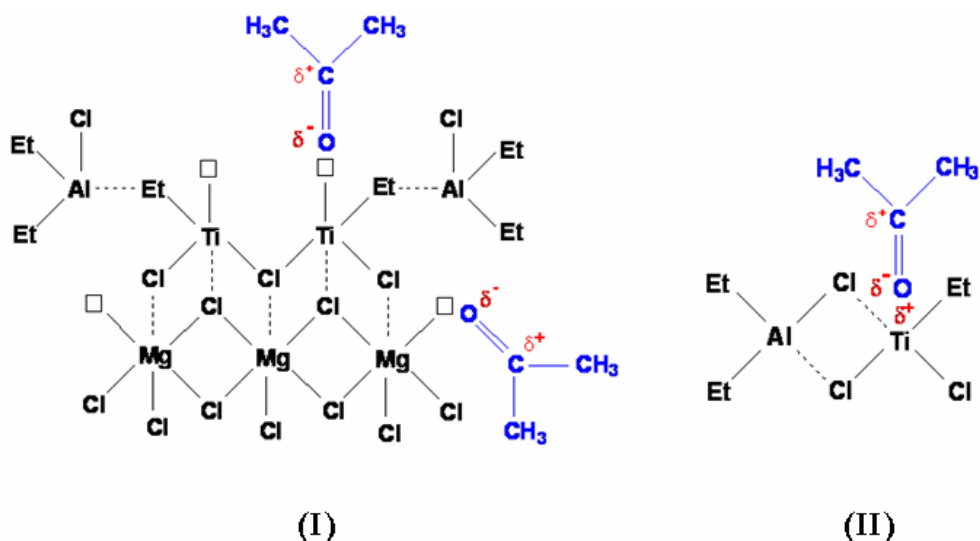
Figura 7.1. Atividade catalítica de sistemas Ziegler-Natta não suportados e suportados na polimerização de etileno frente a teores crescentes de acetona.

Embora a atividade sempre diminua quando o sistema é contaminado com acetona, essa queda é bem mais acentuada em sistemas não suportados, o que indica que estes são mais sensíveis à presença do contaminante em comparação a sistemas suportados. A maior robustez dos sistemas suportados pode ser melhor compreendida ao se analisar a superfície dos dois sistemas. O **Esquema 12** traz esta proposta.



Esquema 12. Sítios ativos de sistemas Ziegler-Natta: (I) suportados e (II) não suportados

O **Esquema 12** representa os sítios ativos de sistemas suportados, onde o catalisador de TiCl_4 encontra-se suportado sobre uma superfície de MgCl_2 e não suportados, onde o catalisador TiCl_4 não se encontra sobre um suporte. O Mg do suporte apresenta vacâncias (**Esquema 13 (I)**), ou melhor, sítios nos quais as moléculas de acetona podem se coordenar. No caso de sistemas suportados a acetona pode se coordenar tanto sobre o Ti quanto sobre o Mg. Isto não ocorre no catalisador não suportado (**Esquema 13**).



Esquema 13. Coordenação da acetona aos sítios disponíveis de sistemas Ziegler-Natta: (I) suportados e (II) não suportados.

A coordenação da acetona sobre os sítios catalíticos de Ti é irreversível e impede coordenação da olefina, levando à redução da atividade catalítica. No sistema suportado, moléculas de acetona podem coordenar-se estatisticamente tanto sobre átomos de Mg como de Ti. Dessa forma, existe uma maior probabilidade que sítios catalíticos (Ti) permaneçam ativos para a polimerização. No caso do sistema não-coordenado, inexistente sítio alternativo para coordenação da acetona, de forma que o envenenamento passa a ser mais efetivo.

7.1.2 Utilização de adsorventes em sistemas suportados contaminados

Primeiramente, a eficiência dos adsorventes sílica, alumina, carvão, crisotila tratada e nativa foi avaliada em sistemas contaminados com 50 ppm de acetona. Nestes sistemas, contaminou-se o solvente que, em seguida, foi percolado pelo adsorvente. Este solvente foi então utilizado na polimerização de etileno com catalisadores Ziegler-Natta suportados. Os resultados em termos de perda da atividade catalítica são apresentados na **Figura 7.2**.

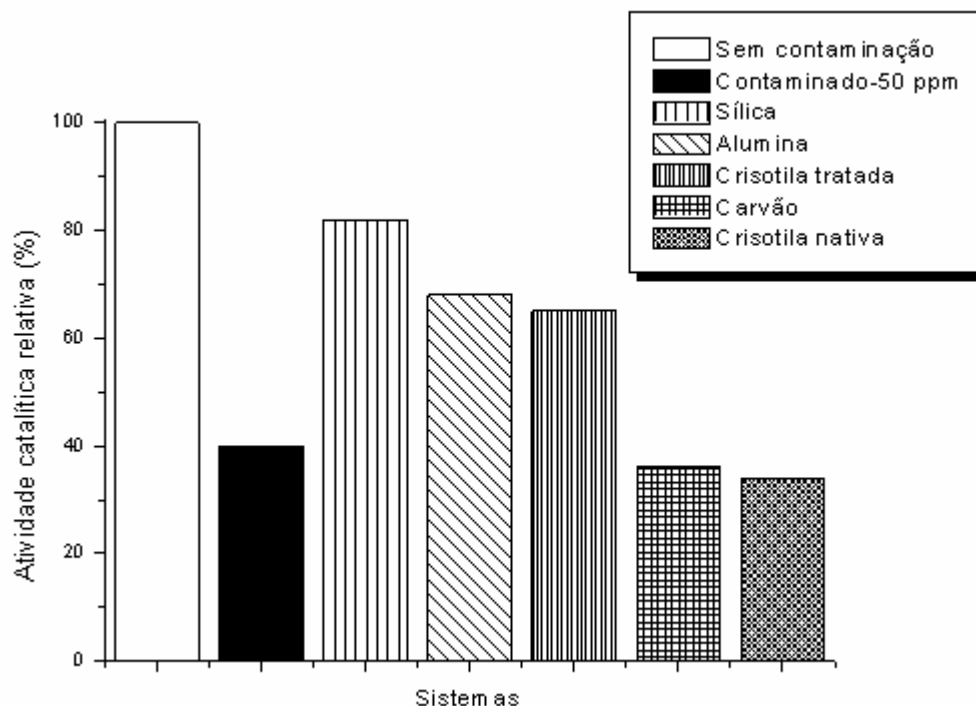


Figura 7.2. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $TiCl_4/MgCl_2$, com solvente contaminado percolado pelos diversos adsorventes.

De acordo com a **Figura 7.2**, a contaminação do meio reacional com 50 ppm de acetona acarreta uma diminuição de 60% na atividade do catalisador. Contudo, quando o solvente contaminado com a acetona (50 ppm) é percolado previamente através de uma coluna de sílica, alumina ou crisotila nativa, há uma redução de apenas 20, 30 e 33% na atividade, respectivamente. O carvão e a crisotila nativa mostraram ser ineficientes nesse processo, com a desvantagem ainda do carvão resultar em um polímero com coloração escura. Este resultado é interessante porque o carvão demonstrava ser um excelente adsorvente para acetona, porém na polimerização esta eficiência não se repete. Uma justificativa para esse comportamento pode ser uma lixiviação de compostos orgânicos da composição do carvão pela percolação do ciclohexano, que por sua vez, passam a atuar como venenos nesse sistema catalítico. Na seção 3.1.3 foram citados os grupamentos que podem estar presentes na superfície do carvão. Estes grupamentos, estando presentes no meio reacional, resultariam na queda de atividade catalítica, visto que poderiam se coordenar ao Ti, deixando o centro catalítico inativo.

7.1.3 Utilização de adsorventes modificados em sistemas suportados contaminados

Com base nestes resultados preliminares, a continuidade do estudo deu-se com a avaliação da crisotila tratada, sílicas e crisotila nativa dopadas com Cu e Ag (10 e 50 % de metal). Para fins comparativos, um estudo com a crisotila nativa modificada com os metais de estudo, nos mesmos teores anteriormente citados foi também realizado a fim de verificar a eficiência deste adsorvente dopado com metal, sem tratamento ácido prévio. Nestes sistemas, o mesmo procedimento de percolação do solvente contaminado com acetona (50 ppm) pelos materiais adsorventes foi realizado. O solvente eluído foi então utilizado na reação de polimerização de etileno. A **Figura 7.3** relaciona a perda de atividade catalítica relativa (%) com o teor de metal adicionado para as sílicas dopadas.

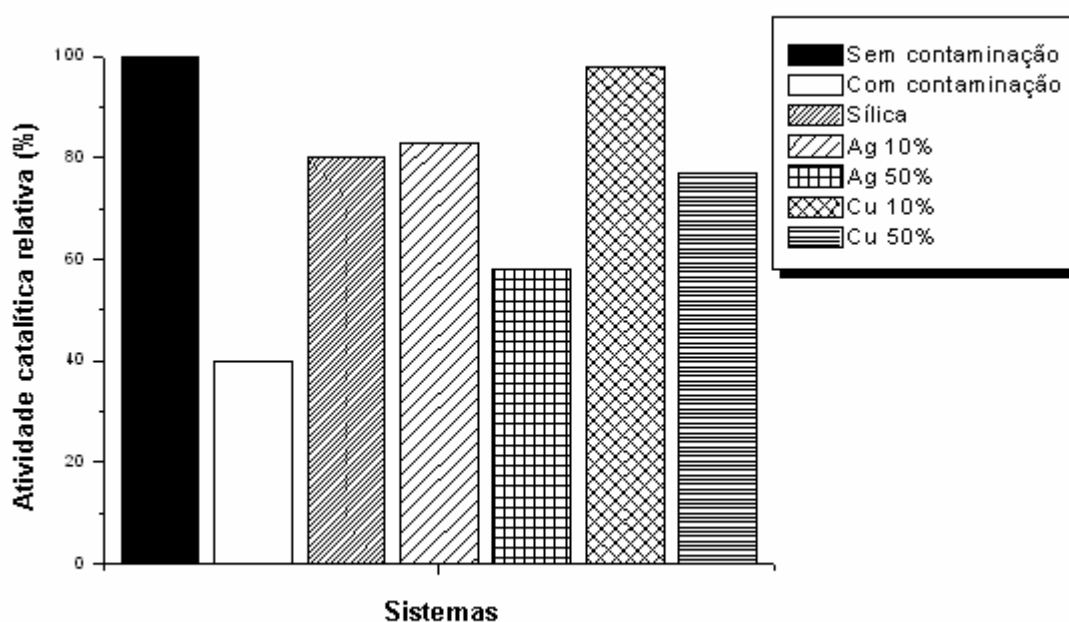


Figura 7.3. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, com solvente percolado através de sílicas modificadas.

Os resultados das polimerizações expostos na **Figura 7.3** demonstram que uma dopagem com 10% de metal para a sílica é mais eficiente que uma dopagem de 50%. Isto confirma o que era previsto, pois quando avaliamos o teor de acetona adsorvida (**Figura 5.8**, seção 5.1.1) obtivemos resultados que demonstram que uma modificação de 10% de metal é mais eficiente para este sistema. Além disso, conforme anteriormente observado, a modificação com Cu demonstra ser mais eficiente do que com Ag: para uma modificação de 10% de Cu é obtida uma eficiência de 97%, contra 83% da Ag. Além disso, a própria sílica, quando não modificada com metal, apresenta valores de atividade catalítica comparável às de sílica modificada com Ag. Portanto, a Ag não parece apresentar melhorias consideráveis como dopante da sílica.

Na **Figura 7.4** são expostos os resultados de perda de atividade catalítica relativa (%) nas reações de polimerização, que utilizaram crisotila tratada modificada com metais.

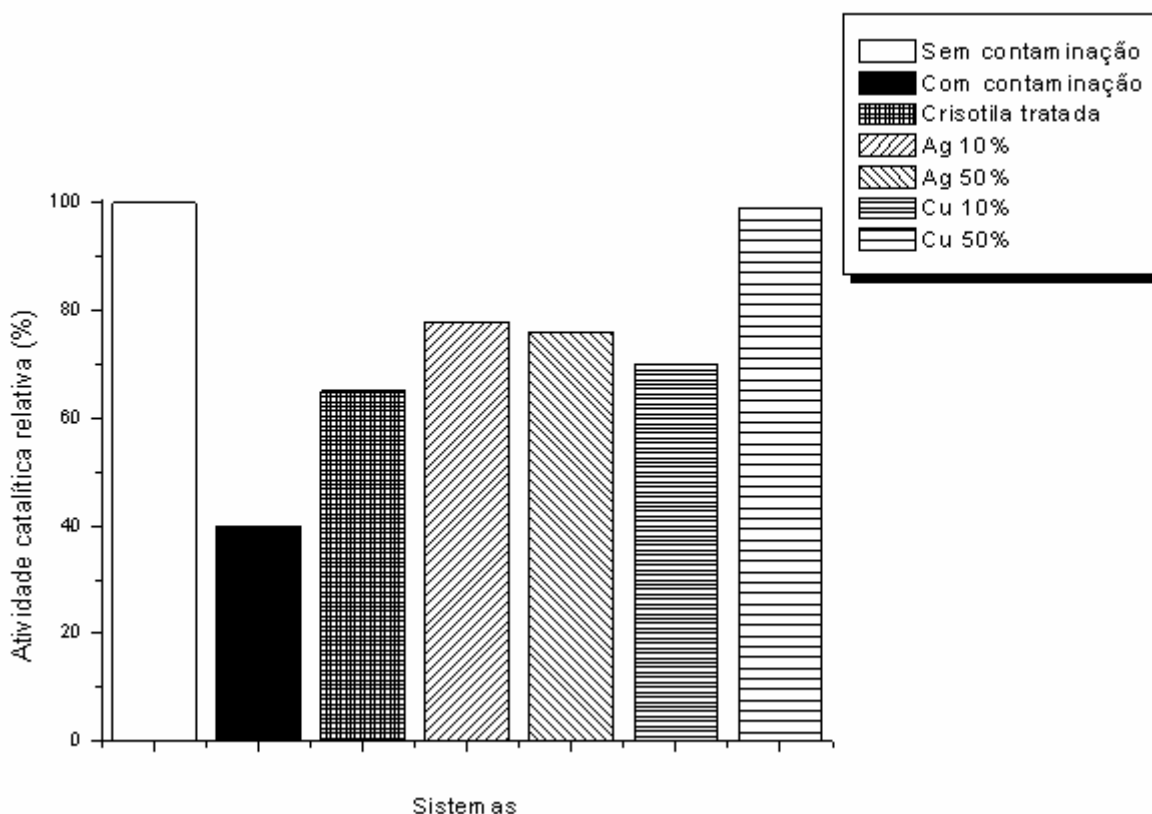


Figura 7.4. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, com solvente percolado através de crisotilas tratadas modificadas.

Com base nos resultados da **Figura 7.4**, observa-se que para a crisotila tratada modificada com Cu, um maior teor utilizado na dopagem do adsorvente, resulta em menor perda da atividade catalítica. Para a Ag, o efeito do teor impregnado na perda de atividade catalítica é praticamente inexistente: 78% de eficiência para uma dopagem com 10% e 75% de eficiência para uma dopagem com 50% de Ag. No caso de Cu, cabe salientar que a atividade catalítica observada é comparável àquela do sistema não contaminados (98% de eficiência). Observa-se que no resultado final de polimerização, a crisotila tratada, não modificada, não demonstra ser mais eficiente nas reações de polimerização do que as crisotilas tratadas modificadas com metais, contrariando os dados de teor de acetona adsorvida (**Figura 6.7**, seção 5.1.1). Talvez isso se deva ao fato da crisotila tratada estar liberando algum componente que seja prejudicial ao processo de polimerização. Um estudo mais aprofundado de caracterização elementar dos efluentes, compreendendo componentes inorgânicos, torna-se necessário para uma melhor compreensão dos constituintes de adsorvente.

Como foi observado que a alta capacidade de adsorção e até mesmo a afinidade pela acetona, nem sempre se reproduzem em bons resultados de polimerização, foi realizada a modificação da crisotila nativa com metais e estas foram avaliadas em reações de polimerização. Resultados, em termos de perda de atividade catalíticas, nas polimerizações com a crisotila nativa, modificada com os metais de estudo, nos mesmos teores já citados anteriormente, são apresentados na **Figura 7.5**.

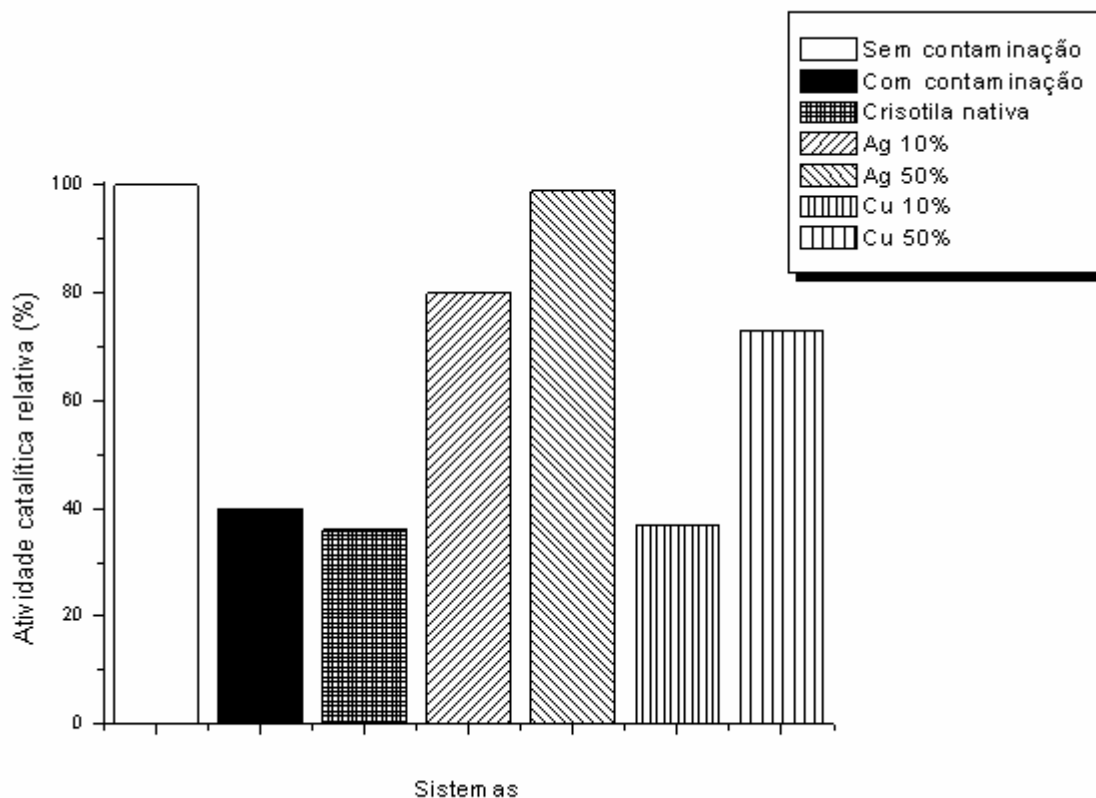


Figura 7.5. Atividade catalítica na polimerização de etileno do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, com solvente percolado através de crisotilas nativas modificadas.

Os resultados de polimerização, utilizando-se crisotila nativa modificada com metais, demonstram que para esse adsorvente Ag é o metal mais indicado. Quanto maior o teor de metal no adsorvente, maior é a eficiência deste na retirada da acetona, o que resulta em uma maior atividade catalítica. Semelhante ao que ocorre na crisotila tratada modificada com metais, onde um maior teor de metal é mais eficiente. A crisotila nativa, como já foi avaliada em estudo prévio (**Figura 4.2**, seção 4.1) não demonstra ser um bom adsorvente. O Cu embora melhore sua capacidade adsorvente, tem uma capacidade de adsorção inferior a Ag. Para uma modificação de 50% de metal na crisotila nativa, Cu tem uma eficiência de 75%, contra 99% de eficiência obtida pela Ag.

Entende-se, portanto, que a dopagem pode resultar em efeitos negativos ou positivos na adsorção de acetona pelos adsorventes. Isso vai depender da peculiaridade

de cada um dos adsorventes, em termos da natureza da superfície do adsorvente, do metal utilizado na dopagem, o do teor de metal utilizado, etc.

Com base nos nossos resultados sugerimos que para a retenção de acetona pela sílica um teor de 10% de metal é preferido, de forma a garantir um balanço entre um teor que possibilite a permanência de um número considerável de grupos silanóis e um número suficiente de sítios metálicos, ambos importante na adsorção de acetona. Na adsorção da acetona pela crisotila, a avaliação é mais complicada, visto que os grupamentos presentes na superfície deste material não são bem elucidados. A princípio, a crisotila após o tratamento deveria apresentar-se como a sílica, pois o tratamento visa remover a brucita deste material. Como em nosso estudo, a remoção não foi completa, pois se observa ainda a presença de Mg, fica mais complicada a compreensão da superfície deste material. Ao ser dopada com metais a crisotila não melhorou sua capacidade de adsorção. Porém esta modificação influenciou de forma positiva nas reações de polimerização, fazendo deste adsorvente um provável promotor no meio reacional. Logo, somente a análise de isotermas de adsorção não é suficiente para explicar os efeitos da modificação da crisotila pelos metais. Mas, sugerimos, para ambas as crisotilas, nativa e tratada, que na dopagem com metal em maiores percentagem deste demonstram ser mais eficientes. Para seu emprego em maior escala seria necessário avaliar o que é mais viável financeiramente: a modificação da crisotila nativa com Ag, ou a modificação da crisotila tratada com Cu.

Capítulo 8

8.1 Desenvolvimento de SPME para detecção de acetona em efluente industrial

Conforme foi comentado na Introdução deste trabalho, para catalisadores Ziegler-Natta, traços de acetona na faixa de ppb já são suficientes para acarretar perda significativa da atividade catalítica. Tais concentrações não são detectadas facilmente pela análise instrumental rotineira, exigindo recorrer a método de pré-concentração capaz de viabilizar a detecção de tais níveis de concentração.

8.1.1 Amostra real

Inicialmente, foi realizada a análise cromatográfica de uma amostra real coletada de uma planta petroquímica, em dois pontos, para evidenciar a presença de acetona. A análise cromatográfica por GC-MS do efluente industrial da planta em dois pontos de coleta, V-410-4A e V-410-OD, respectivamente antes e após coluna de purificação, acusou a presença de tiocompostos e dimetilcetona (acetona), além de diversos isômeros de octeno, empregados no processo, **Figura 8.1**.

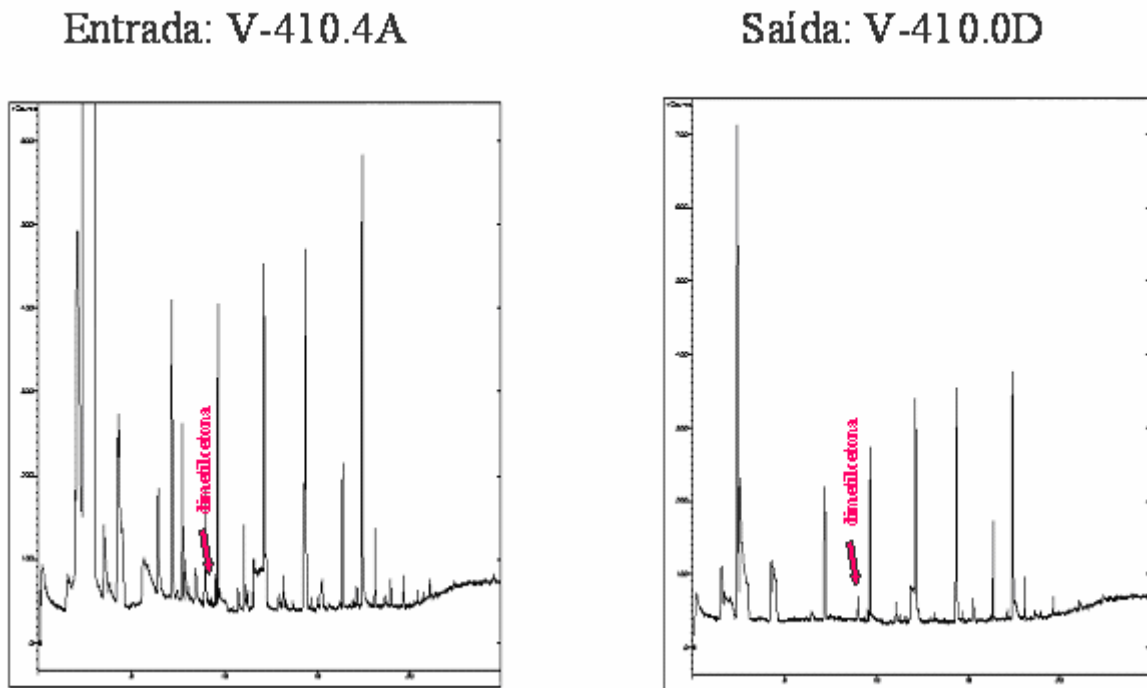


Figura 8.1. Perfil cromatográfico (GC-MS) de eluente cicloexano, coletado em dois pontos da planta industrial.

A presença de acetona, em nível de traços, embora muitas vezes não detectada por técnicas convencionais, é suficiente para reduzir a produtividade. Assim, um recurso para pré-concentração de compostos voláteis, a baixas concentrações, é a microextração em fase sólida (SPME). Vários parâmetros influenciam as condições de amostragem utilizando essa técnica, e que serão, a seguir, discutidos.

8.1.2 Desenvolvimento da técnica de SPME para análise de acetona

O efeito da natureza da fibra na pré-concentração da acetona foi avaliado a partir da área total determinado no cromatograma. Cinco fibras distintas foram analisadas sob as diversas condições de análise, conforme **Figura 8.2**.

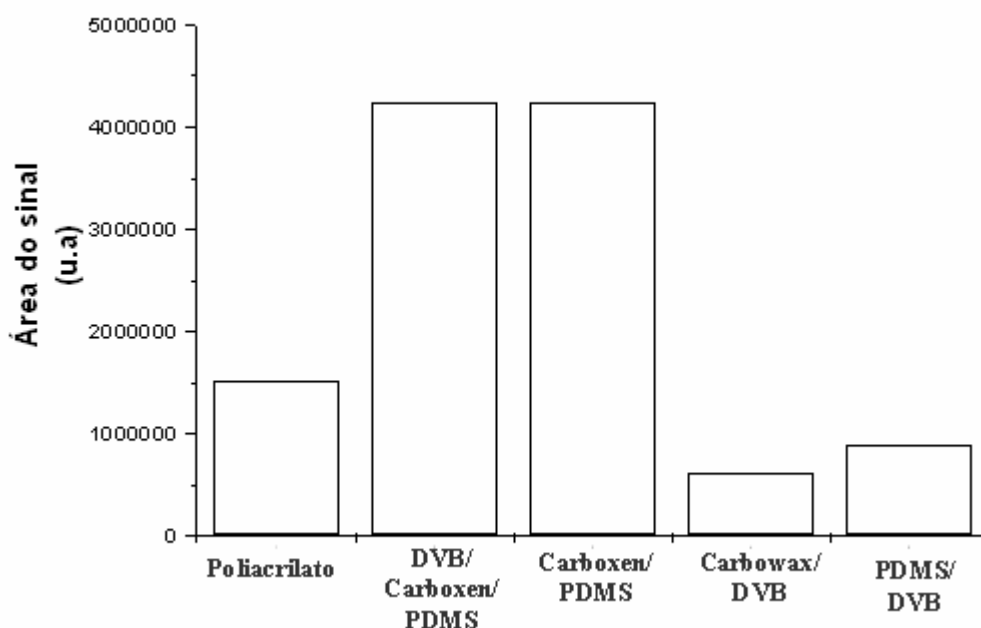


Figura 8.2. Efeito da natureza da fibra na pré-concentração de acetona.

[acetona] = 1 ppb; Tamostragem = 40 °C; t_{exposição} = 15 min; t_{desorção} = 1 min.

De acordo com a **Figura 8.2**, dentre as fibras avaliadas, a DVB-Carboxen/PDMS e Carboxen-PDMS são aquelas que apontaram os valores mais elevados de área, cerca de três vezes superior aos valores observados para as demais. Assim, após essa avaliação prévia, apenas as três fibras de maior valor de pré-concentração de acetona foram avaliadas em termos de tempo de exposição, **Figura 8.3**.

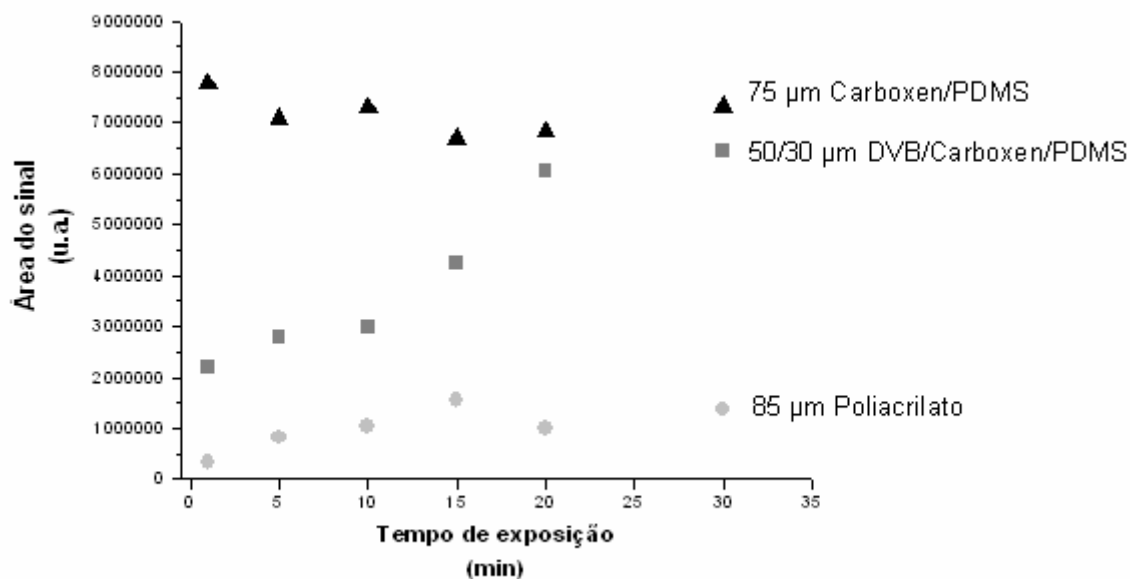


Figura 8.3. Efeito do tempo de exposição na pré-concentração da acetona.

[acetona] = 1 ppb; Tamostragem = 40 °C; tdessorção = 1 min.

Comparando as três fibras em estudo, o tempo de exposição não influencia o teor de analito adsorvido/dessorvido, no caso da Carboxen/PDMS e Poliacrilato. Um aumento do teor fixado foi observado no caso da DVB/Carboxen/PDMS, cuja saturação é atingida a partir de 20 min. No entanto, os teores pré-concentrados, em termos de área do pico cromatográfico, são comparáveis àqueles observados no caso da Carboxen/PDMS, cujos valores de saturação já são atingidos desde os primeiros tempos de exposição.

A **Figura 8.4** apresenta os dados de pré-concentração em função da temperatura de amostragem, fixando o tempo de exposição em 15 min.

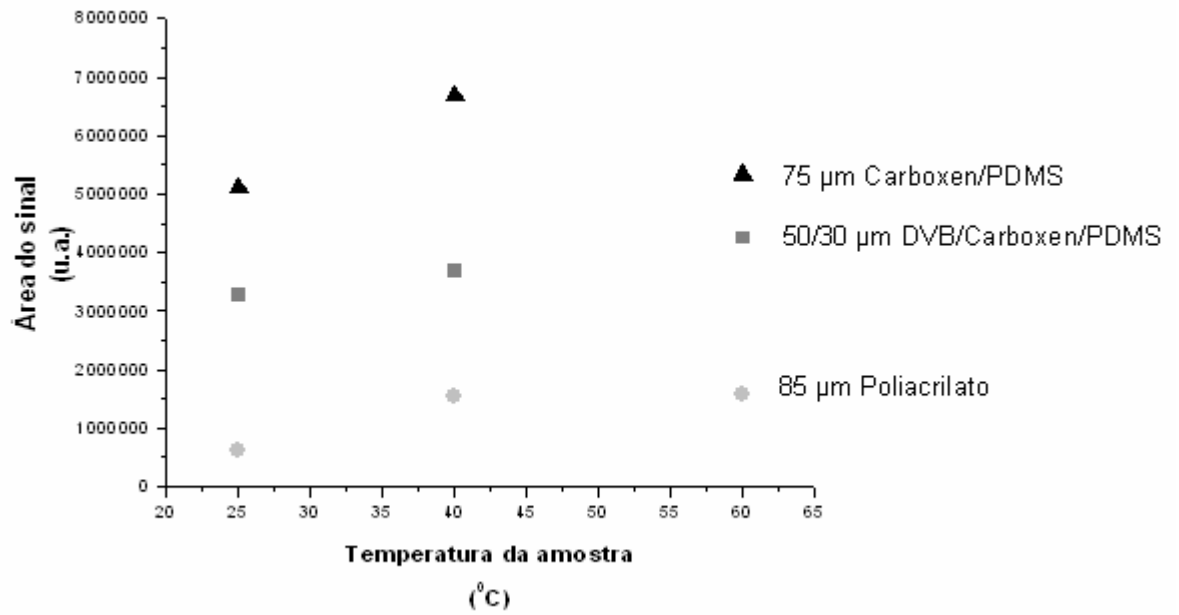


Figura 8.3. Efeito da temperatura de exposição da fibra na pré-concentração da acetona. [acetona] = 1 ppb; t_{exposição} = 15 min; t_{dessorção} = 1 min.

De acordo com a Figura acima, o valor mais elevado de pré-concentração foi observado para a temperatura de 40 °C para a fibra Carboxen/PDMS. A agitação da amostra (barra magnética) não influenciou a área da acetona adsorvida.

Para desenvolvimento da metodologia, optou-se, portanto, pela fibra 75µm Carboxen/PDMS, cuja curva de calibração encontra-se representada na **Figura 8.5**.

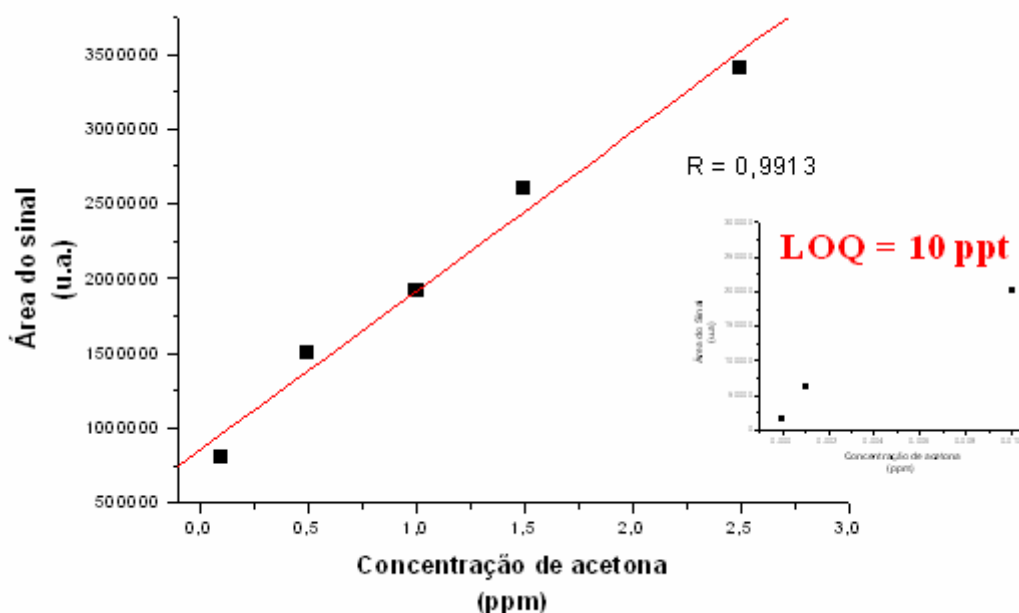


Figura 8.4. Curva de calibração de acetona em cicloexano para fibra 75 μ m Carboxen/PDMS ($R = 0,9913$, na faixa de 0,1 a 2,5 ppm), Tamostragem = 25 °C.

Nas condições de análise, o limite de detecção (LOD) obtido foi de 1 ppt, sendo o limite de quantificação (LOQ) determinado em 10 ppt.

8.2 Utilização dos adsorventes e aplicação da técnica de SPME para análise de acetona

Nesta etapa trabalhou-se com colunas de sílica e alumina, que são empregadas na planta para regeneração do solvente (cicloexano) e já conhecidos pela sua capacidade adsorvente, juntamente com os adsorventes que obtiveram os melhores resultados nas reações de polimerização (Seção 7.1.1). Os dados em termos de teor de acetona retido são apresentados na **Tabela 8.1**.

Tabela 8.1. Percentagem de acetona adsorvida, 50 ppm de acetona.

| Adsorvente | Teor de acetona retido (%) |
|--------------------------|----------------------------|
| Alumina | 70 |
| Sílica | 62 |
| Sílica Cu 10% | 88 |
| Sílica Ag 10% | 66 |
| Crisotila tratada Cu 50% | 83 |
| Crisotila tratada Ag 50% | 77 |
| Crisotila natural Cu 50% | 53 |
| Crisotila natural Ag 50% | 65 |

De acordo com a **Tabela 8.1**, para a sílica modificada, os resultados obtidos estão de acordo com os resultados poliméricos. O adsorvente que obteve os maiores valores de retenção, sílica modificada com Cu 10%, foi o adsorvente para o qual a polimerização resultou nos maiores valores de atividade, ou seja, o adsorvente foi efetivo na retirada da acetona do solvente contaminado. No caso da crisotila tratada a retenção foi maior para aquela modificada com 50% de Cu, resultado que novamente tem respaldo das reações de polimerização. No terceiro caso a Crisotila nativa modificada com 50% Ag foi a que reteve uma maior quantidade de acetona. Desta forma o valor de acetona retido foi inferior aos dois adsorventes citados acima. Porém este resultando teve respaldo nas reações de polimerização, que demonstraram que para este adsorvente a Ag é o metal mais eficiente. É importante ressaltar que mais fatores além da retenção de acetona influenciam na atividade catalítica e na produção de polietilenos.

Capítulo 9

Conclusões

Na presente dissertação, todos os materiais testados demonstraram ser potenciais adsorventes para acetona em cicloexano. Contudo foi demonstrado, através das isotermas de adsorção, que alguns materiais estudados têm uma maior afinidade pela acetona, como o carvão. Porém, em um processo final, observa-se que o carvão não é aplicável para fins de polimerização, visto que não acarretou bons resultados em reações de polimerização, aliado ao fato do polietileno resultante possuir uma coloração escura. Estes resultados sugerem que não basta que o adsorvente disponha de uma grande capacidade de adsorção. É preciso ainda que no binômio adsorvente-processo, o efluente resultante seja passível de aplicação na reação almejada. Desta forma a sílica, a alumina e a crisotila tratada parecem demonstrar uma boa eficiência no processo de adsorção, além da capacidade de aplicação em reações de polimerização.

Na modificação de adsorvente foi observado, ao longo dos estudos, que o mesmo adsorvente tem comportamento distinto quando dopado com metal de diferente natureza, sugerindo que a natureza do metal é um fator importante na modificação do adsorvente. A modificação do adsorvente não é tarefa trivial, pois é necessário avaliar

diferentes fatores: natureza do adsorvente e do metal utilizado na modificação, assim como o teor de metal adicionado. Também é necessário que haja um balanço positivo entre estes três fatores para que o processo final seja de fato eficiente. Especificamente na sílica, observa-se que a adição do metal modifica suas propriedades texturais. Modificando sua superfície, diminuindo sua área específica e alterando a disponibilidade dos sítios ácidos. Ainda neste caso foi observado que uma relação favorável tanto na adsorção de acetona, quando nas reações de polimerização é aquela que utiliza 10% de metal. Avaliando a crisotila modificada observa-se que o caso é um pouco mais complexo. Nota-se que a química de superfície deste adsorvente ainda necessita ser mais explorada para compreender melhor os efeitos dos diversos parâmetros aí envolvidos. Talvez este adsorvente, ao ser modificado, libere algum composto que, de alguma forma, promova a reação, tornando o sistema cataliticamente mais ativo. O mesmo se observa no caso da crisotila nativa que a princípio não demonstrava possuir uma afinidade elevada pela acetona, mas uma vez dopada com metal mostrou-se bastante favorável.

O método de SPME demonstrou ser bastante eficiente para o sistema estudado, reunindo praticidade, eficiência e rapidez, obtendo baixos limites de detecção e quantificação, confirmando sua potencialidade para o emprego na detecção de acetona em cicloexano. Ao se avaliar a capacidade da técnica na análise dos adsorventes modificados, observa-se que os resultados têm respaldo nas reações de polimerização, visto que as fases que apresentaram maior capacidade de retenção foram às mesmas que resultaram na maior produção de polietilenos.

Bibliografia

- [1] C.J. King, *Separation Process*, McGraw-Hill, 1980
- [2] (Adap. Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th ed.).
- [3] P. W. Atkins, *Físico Química*. Volume 3, 7^a ed. Wiley: New York 2002.
- [4] P.A. Arroyo, M.A.S.D Barros, M.V Querino, I. A. J. Ferreira, E. F. S. Aguiar, *Revista Tecnológica*. Ed. Especial (2000) 31.
- [5] T. W. G. Solomons, *Química Orgânica*. Volume 1, 6^a ed. Wiley: New York 1996.
- [6] A. A. O. Carneiro, Alessandro T. Touse, O. Baffa; *Química Nova*. 26 (2003).
- [7] Disponível em <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/elequad.html>, acessado em abril de 2006.
- [8] M. T. C Rupp, *Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos*, tese de doutorado, COPPE/ UFRJ. (1996).
- [9] R.T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and applications*. New York; Wiley, 2003.
- [10] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, *Active Carbon*. Ellis Horwood Series on Physical Chemistry. New York 1991.
- [11] R. Fernandes, *Dissertação*, Universidade Federal de Florianópolis. (2005).
- [12] M. Huang, C. Chou, H Teng, *Materials, interfaces, and electrochemical phenomena*. 48 (2002) 1804.
- [13] C. Prado, M. J. Alcaraz, A. Fuentes, J. Garrido, J. F. Periago, *Journal of Chromatography A*. 1129 (2006) 82.
- [14] P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman, *Carbon*. 43 (2005) 3132.
- [15] E. L. Grabowska, G. Gryglewicz, *Journal of Colloid and Interface Science*. 284 (2006) 416.
- [16] M. S. Ghattas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 248 (2006) 175.

- [17] S. Karski, I. Witonska, J. Rogowski, J. Goluchowska, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemilcal.* 240 (2005) 155.
- [18] W. G. Shim, H. Moon, J. W. Lee, *Microporous Materials.* (2006) 15.
- [19] W. G. Shim, J. W. Lee, H. Moon, *Microporous Materials.* 88 (2006) 112.
- [20] A. Adak, A. Pal, M. Bandyopadhyay, *Colloids and Surfaces A.* 277 (2006) 63.
- [21] B. K. Hordern, *Advances in Colloid and Interface Science.* 110 (2004)19.
- [22] Y. H. Huang, C. L. Hsueh, C. P. Huang, L. C. Su, C. Y. Chen, *Separation and*
- [23] P. Serp, P. Kalck, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3085.
- [24] S. P. Deosarkar, V. G. Pangarkar; *Separation Purification Technology.* 38 (2004) 241.
- [25] T. Li, C. Wang, X. Liu, J. Zheng, H. Wang; *Fuel Processing Technology.* 87 (2005) 77.
- [26] M. M. D. Zulkali, A. L. Ahamad, N. H. Norulakmal; *Bioresource Technology.* 98 (2006) 21.
- [27] K. V. Kumar, S. Silvanesan; *Journal Hazardous Materials B.* 134 (2006) 237.
- [28] A. Ozkan, H. Ucbeyiaty, S. Aydogan; *Colloids and Surfaces A.* 281 (2006) 92.
- [29] J. Li, L. Zhu, W. Cai; *Colloids and Surfaces A.* 281 (2006) 177.
- [30] I. B. Valentim, I. Joekes; *Colloids and Surfaces A.* 290 (2006) 106.
- [31] P. B. Bhakat, A. K. Gupta, S. Ayoob, S. Kundu; *Colloids and Surfaces A.* 281 (2006) 237.
- [32] H. Casanova, J. A. Orrego, J. Zapata; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 299 (2007) 38.
- [33] A. Khaldoun, G. H. Wegdam, E. Eiser, M. L. Kerkeb, J. D. G. Duran, F. González-Caballero, D. Bonn; *Colloids and Surfaces A.* 290 (2006) 1.

- [34] H. Yang, Y. Xiao, K. Liu, Y. Yang, Q. Feng; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 301 (2007) 341.
- [35] M. Bardosova, S.G. Romanov, C.M. S. Torres, N. Gaponik, A. Eychmüller, Y.A. Kumzerov, J.S. Bendall; *Microporous and Mesoporous Materials*. In Press (2007).
- [36] P. Sabatino, L. Casella, A. Granata, M. Iafisco, I. G. Lesci, E. Monzani, N. Roveri; *Journal of Colloid and Interface Science*. In Press (2007).
- [37] K. Liu, Q. Feng, Y. Yang, G. Zhang, L. Ou, Y. Lu; *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 1534.
- [38] D. M. Bernstein, J. A. Hoskins, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 45 (2006) 252.
- [39] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nagagaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemilcal*. 243 (2006) 44.
- [40] F. Wypych, W. H. Schreiner, E. J. Richard, *Journal of Colloid and Interface Science*. 276 (2004) 167.
- [41] M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. de A. Machado Júnior, L. N. H. Arakaki, J. G.P. Espínola, S. F. Oliveira, C. Airoidi, *Colloids and Surfaces A*. 277 (2003) 85.
- [42] L. Wang, A. Lu, C. Wang, X. Zheng, D. Zhao, R. Liu, *Journal of Colloidal and Interface Science*. 295 (2006) 436.
- [43] M. G. Fonseca, A. S. Oliveira, C. Airoidi, *Journal of Colloidal and Interface Science*. 240 (2001) 533.
- [44] E. Gazzano, E. Foresti, I. G. Lesci, M. Tomatis, C. Roganti, B. Fubini, N. Roveri, D. Ghigo, *Toxicology and Applied Pharmacology*. 206 (2005) 356.

- [45] S. Habaue, T. Hirasa, Y. Akagi, K. Yamashita, M. Kajiwara, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymer an Materials*. 16 (2006) 155.
- [46] G. Falini, E. Forest, I. G. Lesci, B. Lunelli, P. Sabaino, N. Roveri, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 1968.
- [47] D.D. Eley, C.H. Rochester, M.S. Scurrrell, *J. Catal.*. 29 (1973) 20.
- [48] D.G.H. Ballard, D.R. Burnham, D.L. Twose, *J. Catal.*. 44 (1976) 116.
- [49] M.E. Grayson, M.P. McDaniel, *J. Mol. Catal. A: Chem.*. 65 (1991) 139.
- [50] M.E. Vizen, L.A. Rishina, L.N. Sosnovskaja, F.S. Dachkowsky, I.L. Dub-nikova, T.A. Ladygina, *Eur. Polym. J.*. 30 (1994) 1315
- [51] B. A. Krentzel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*. Hanser Publishers, Munich (1997).
- [52] C. Casado, A. Ortiga, D. Gorri, I. Ortiz, *Separation and purification technology*. 42 (2005) 39.
- [53] J. Yang, M. Asaeda, *Separation and purification technology*. 32 (2003) 29
- [54] T. Masuda, S.H. Otani, T. Tsuhi, M. Kitamura, S.R. Mukai, *Separation and purification technology*. 32 (2003) 181.
- [55] A. Urriaga, E.D. Gorri, C. Casado, I. *Separation and purification technology*. 32 (2003) 207.
- [56] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, 1997, pp 97-130.
- [57] J. S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*, Wiley, New Cork, 1999, chapter 3, pp. 28.
- [58] M. Hippelein, *Chemosphere*. 65 (2006) 271-277.
- [59] K. Demeestere, J. Dewulf, B. D. Witte, H.V. Langenhove, *Journal of Chromatography A, In Press*. Available online 10 January 2007.

- [60] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys and H. Van Langenhove, *Applied Catalysis B: Environmental*. 74 (2007) 161.
- [61] K. Demeestere, J. Dewulf, B.D. Witte, H.V. Langenhove, *Journal of Chromatography A*. In Press (2007).
- [62] J. Gaca, G. Wejnerowska, *Talanta*. 70 (2006) 1044.
- [63] M. Rosell, S. Lacorte, D. Barceló, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 25 (2006) 1016.
- [64] B. Vrana, I. J. Allan, R. Greenwood, G. A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 24 (2005) 845.
- [65] S. Vichi, L. Pizzale, L. S. Conte, S. Buxaderas, E. López-Tamames, *Food Control*. 18 (2007) 1204.
- [66] Z. Füzfai, I. Molnár-Perl, *Journal of Chromatography A*. 1149 (2007) 88.
- [67] H. Kataoka, Y. Terada, R. Inoue, K. Mitani, *Journal of Chromatography A*. In Press (2007)
- [68] C. Pizarro, N. Pérez-del-Notario and J.M. González-Sáiz, *Journal of Chromatography A*. 1143 (2007) 26.
- [69] X. Xu, H. Yang, L. Wang, B. Han, X. Wang, F. S. Lee, *Analytica Chimica Acta*. 591 (2007) 87.
- [70] J. Wu, T. Luan, C. Lan, T. W. H. Lo, G. Y. S.Chan, *Food Control*. 18 (2007) 466.
- [71] G. Sagratini, J. Mañes, D. Giardiná, P. Damiani, Y. Pico, *Journal of Chromatography A*. 1147 (2007) 135.
- [72] Y. Picó, M. Fernández, M. J. Ruiz, G. Font, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 70 (2007) 117.
- [73] C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, P. Rubiolo, B. Sgorbini, P. Sandra, *Journal of Chromatography A*. 1148 (2007) 137.

- [74] N. Fidalgo-Used, E. Blanco-González, A. Sanz-Medel, *Analytica Chimica Acta*. 590 (2007) 1.
- [75] S. Trabue, K. Scoggin, F. Mitloehner, H. Li, R. Burns, H. Xin. *Atmospheric Environment*. In Press (2007).
- [76] C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, B. Sgorbini, P. Rubiolo, *Journal of Chromatography A*. In Press (2007).
- [77] E. Mendelovici, R. L. Frost, *Journal of Colloid and Interface Science*. 289 (2005) 597.
- Purification Technology*. 55 (2007) 23.
- [78] J. A. Serrano, M. L. R. Cervantes, A. J. L. Peinado, V. G. Serrano; *Microporous and Mesoporous Materials*. 74 (2004) 111.
- [79] G. S. Kumar, S. S., M. Hartmann, M. Palanichamy, V. Murugesan; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 272 (2007) 38.
- [80] P.R. Aravind, L. Sithara, P. Mukundan, P. K. Pillai, K.G.K. Warriar; *Materials Letters*. 61 (2007) 2398.
- [81] J. Ho, W. Zhu, H. Wang, G. M. Forde; *Journal of Colloid and Interface Science*. 308 (2007) 374.
- [82] S. M. Kim, Y. J. Lee, K. W. Jun, J. Y. Park, H.S. Potdar; *Materials Chemistry and Physics*. 104 (2007) 56
- [83] C. D. Jones, A. R. Barron; *Materials Chemistry and Physics*. In Press (2007).
- [84] A. Vargas, C. Maldonado, J.A. Montoya, L. Noreña; J. Morales; *Applied Catalysis A: General*. 273 (2004) 269.
- [85] S. Sivakumar, C. P. Siby, P. Mukundan, P. K. Pillai, K. G. K. Warriar; *Materials Letters*. 58 (2004) 2664.

- [86] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. L. Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak; *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 1197.
- [87] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski; *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 515.
- [88] D. L. Castelló, D. C. Amorós, A. L. Solano; *Fuel Processing Technology*. 77-78 (2002) 325.
- [89] E. V. Ortego, J. A. Monge, D. C. Amorós, A. L. Solano; *Fuel Processing Technology*. 77-78 (2002) 445.
- [90] E. Gazzano, E. Foresti, I. G. Lesci, M. Tomatiz, C. Riganti, B. Fubini, N. Roveri, D. Ghigo, *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2006 (2005) 356.
- [91] W. Wypych, L. B. Adad, N. Mattoso, A.A.S. Marangon, W.H. Schreiber, *Journal of Colloidal and Interface Science*. 283 (2005) 107.
- [92] R. L. Frost, J. T. Klopogge, *Spectrochimica Acta Part A*. 55 (1999) 2195.
- [93] I. Gunnarson, S. Arnórsson, S. Jakobsson, *Geochimica et Cosmochemica Acta*. 69 (2005) 2813.
- [94] K. V. Kuma, S. Sirvanesan; *Dyes and Pigments*. 72 (2007) 130.
- [95] K. V. Kuma, S. Sirvanesan; *Journal of Hazard Materials B*. 123 (2005) 288.
- [96] Schwarzenbach, René P., *Environmental Organic Chemistry*. Wiley: New York, 1995.
- [97] W. H. Lee, P. J. Reucroft; *Carbon*. 37 (1999) 15.
- [98] L. Gales, A. Mendes, C. Costa, *Carbon*. 38 (2000) 1083.
- [99] L. Gales, A. Mendes, C. Costa, *Chemical Engineering Science*. 58 (2003) 5279.
- [100] M. F. Luo, P. Fang, M. He, Y. L. Xie; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 239 (2005) 243.

- [101] K. Sekyzawa, S. Yano, K. Eguchi, H. Arai; *Applied Catalysis A: General*. 169 (1998) 291.
- [102] L. A. G. Cerda, A. M. González, J. F. P. Robles, J. G. Hernández; *Materials Letters*. 56 (2002) 450.
- [103] X. Hao, Y. Zhang, J. Wang, W. Zgou, C. Zhang, S. Lui; *Microporous and Mesoporous Materials*. 88 (2006) 38.
- [104] J. M. Lee, D. W. Kim, Y. D. Jun, S. G. On; *Materials Research Bulletin*. 41 (2006) 1407.
- [105] W. Chen, J. Zhang, Y. Di, Z. Wang, Q. Fang, W. Cai; *Applied Surface Science*. 211 (2003) 280.
- [106] S. Karski, I. Witonska, J. Rogowski, J. Goluchowska; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 240 (2005) 155.
- [107] M. Richter, M.J.G. Fait, R. Eckelt, E. Schreier, M. Schneider, M.-M. Pohl and R. Fricke; *Applied Catalysis B: Environmental*. 73 (2007) 269.
- [108] P. Kozyra, J. Datka; *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 778 (2006)35.
- [109] E. Broclawik, P. Kozyra, J. Datka; *C. R. Chimie*. 8 (2005) 491.
- [110] J. Datka, P. Kozyra, E. K. Zajac, W. Kobyzewa; *Catalysis Today*. 101 (2005) 117.
- [111] G. Larser, S. Noriega; *Applied Catalysis A: General*. 278 (2004) 73.
- [112] M. F. Luo, O. Fang, M. He, Y. Xie; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 239 (2005) 243.
- [113] S. Cai, X. Xia, C. Xie; *Corrosion Science*. 47 (2005) 1039.
- [114] L. Nüñez et al.; *Corrosion Science*. 47 (2005) 461.
- [115] W. Song, H. Jia, Q. Cong, B. Zhao; *Journal of Colloid and Interface Science*. 311 (2007) 456.

[116] Adsorbents. Fundamentals and Applications. R. T. Yang Wiley, Hoboken, 2003.

[117] R. M. Silverstein; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6^a ed.

Rio de Janeiro: LTC, 2000.