



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**MARCUS VENICIO DA SILVA FERNANDES**

“INFLUÊNCIA DO LANTÂNIO SOBRE A POROSIDADE E A ACIDEZ DE  
UMA VERMICULITA MESOPOROSA E SUA IMPORTÂNCIA NA  
ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO”

FORTALEZA – CE

2010

**MARCUS VENICIO DA SILVA FERNANDES**

“INFLUÊNCIA DO LANTÂNIO SOBRE A POROSIDADE E A ACIDEZ DE  
UMA VERMICULITA MESOPOROSA E SUA IMPORTÂNCIA NA  
ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO”

Tese submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro  
Cavalcante Jr.

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

FORTALEZA – CE

2010

F410i Fernandes, Marcus Venicio da Silva  
Influência do lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono / Marcus Venicio da Silva Fernandes.- Fortaleza, 2010.  
126 f. il.; color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior  
Co-orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências.  
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2010.

1. Lantânio 2. Vermiculita I. Cavalcante Júnior, Célio Loureiro (orient.)  
II. Silva, Lindomar Roberto Damasceno da (co-orient.) III. Universidade  
Federal do Ceará – Pós-Graduação em Química IV. Título

CDD 540

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

---

Marcus Venicio da Silva Fernandes

Tese aprovada em: 13/10/2010

---

Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.  
(Orientador-UFC)

---

Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva  
(Coorientador-UFC)

---

Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil  
(UFRJ)

---

Dr. Francisco Audísio Dias Filho  
(UFC)

---

Dr. Igor Erota de Vasconcelos  
(UFC)

---

Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos  
(UFC)

Aos meus amores Ariela Beatriz, Victor Augusto e Débora,  
As minhas maninhas Herlânia e Francineide,  
Ao meu maninho Ramon,  
A Rosa, esposa de meu pai,  
Aos cunhados, Zé Dedé, Bibi e Jurandir,  
Ao meu sobrinho Emanuel.

Dedico este trabalho com todo amor e carinho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela minha vida, pela oportunidade constante de nela evoluir, e por ter me dado saúde e perseverança para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Neuma e Manoel, principais responsáveis por quem sou, pela minha formação moral e familiar.

Ao meu orientador Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva, pela confiança, bom humor, paciência e ensinamentos relevantes prestados no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela disponibilidade das análises de difração de raios X, que tiveram papel relevante neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Igor Frota Vasconcelos, pelas análises de espectroscopia Mössbauer, que foram de bastante relevância na conclusão deste trabalho.

A Elis pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho, que foram muito relevantes no desenvolvimento e conclusão desta pesquisa.

Aos meus companheiros de pesquisa: Jardel, Sara, Thisi, Giseli, Gerson, Flávia, Jeann, Luelc, Adonay, Cícero, Rita e Yana, pelo constante apoio e colaboração.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) pelas análises de absorção de raios X.

A Profa. Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil (UFRJ) pela relevante colaboração neste trabalho e pelas análises de RMN do estado sólido  $^{27}\text{Al}$ .

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro que viabilizou o desenvolvimento e conclusão de trabalho.

“A vida sem ciência é uma espécie de morte.”

(Socrates / 470 – 399 a.C.)

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

(Isaac Newton / 1643-1727)

## RESUMO

A influência do Lantânio sobre a porosidade e acidez de uma vermiculita mesoporosa foi efetivamente estudada e analisada, sendo para tal utilizado como material precursor uma vermiculita do estado da Paraíba-Brasil. Por inserção de oligômero poli-hidroxi catiônico em diferentes razões Al/La entre as camadas, seguida de calcinação para formação dos pilares, obteve-se a vermiculita mesoporosa. O material obtido foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) por fotometria de chama, titulação convencional e complexométrica, análise das características texturais por BET. A verificação das fases cristalográficas e da eficiência da obtenção da vermiculita mesoporosa foi realizada pelo deslocamento do pico  $d_{002}$  para ângulos  $2\theta$  menores, mediante medidas de DRX, usando o método do pó. A análise química das amostras de vermiculita natural e modificada com oligômero de alumínio foi obtida por FRX, onde se observou uma diminuição considerável de ferro, possivelmente decorrente dos processos químicos empregados, sendo ainda o teor de magnésio encontrado bastante significativo. O aumento da acidez de Brønsted e Lewis foi evidenciado por FTIR das bandas características de cada sítio, com a dopagem do oligômero de alumínio com Lantânio, sendo a amostra Al<sub>1,2</sub>La-PILV-1 a mais ácida. As análises de BET demonstraram que a incorporação do oligômero de alumínio causou aumento da área superficial, enquanto que a dopagem com lantânio resultou em material mesoporoso com maior diâmetro de poro comparado com o pilarizado sem lantânio, devido ao maior raio iônico do lantânio (106pm) em comparação com o do alumínio (53,5 pm). A amostra de vermiculita modificada com oligômero Al<sub>13</sub> apresentou maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (2,32 mmol.g<sup>-1</sup>).

Palavras-chave: Lantânio, vermiculita mesoporosa, acidez de Brønsted e Lewis.



## ABSTRACT

The influence of lanthanum on the porosity and acidity of mesoporous vermiculite was actually studied and analyzed and it is therefore used as a precursor material vermiculite from Paraíba, Brazil. By insertion of polyhydroxy cationic oligomer at different ratios Al / La between the layers, followed by calcination for the formation of the pillars, we obtained mesoporous vermiculite. The material was characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Mössbauer spectroscopy, absorption spectroscopy, infrared spectroscopy (FTIR) determination of cation exchange capacity (CEC) of photometrically flame, complexometric titration and conventional, analysis of textural characteristics by BET. The verification of the crystalline phases and the efficiency of obtaining the mesoporous vermiculite was performed by the  $d_{002}$  peak shift to smaller  $2\theta$  angles, by means of XRD measurements, using the powder method. The chemical analysis of samples of natural and modified vermiculite with aluminum oligomer was obtained by XRF, where there was a considerable loss of iron, possibly resulting from chemical processes employed, being the magnesium content found significant. The increased acidity of Brönsted and Lewis was evidenced by FTIR bands characteristic of each site, with doping with Lanthanum aluminum oligomer, and the sample Al-2La-PILV-1 at more acidic. The BET analysis showed that the incorporation of aluminum oligomer caused increased surface area, while the lanthanum doping resulted in mesoporous materials with larger pore size compared with the pillared lanthanum without due to the larger ionic radius of lanthanum (106 pm) compared with aluminum (53,5 pm). The sample of vermiculite modified with  $Al_{13}$  oligomers showed higher adsorption capacity for  $CO_2$  ( $2.32 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

Keywords: Lanthanum, vermiculite mesoporous, Bronsted and Lewis acidity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> Principais compostos de alumínio obtidos a partir da bauxita.....	21
<b>FIGURA 2.</b> Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação dos diferentes tipos de poro: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície .....	23
<b>FIGURA 3.</b> Estruturas de materiais porosos em arranjo: (A) Hexagonal (MCM-41), (B) Cúbico (MCM-48) e (C) Lamelar (argila) intercalada com surfactante .....	24
<b>FIGURA 4.</b> Modelo esquemático da camada estrutural básica da 2:1 da Vermiculita, formulado e adaptado com base nas referências.....	27
<b>FIGURA 5.</b> Localização da mina de vermiculita da Mineração Pedra Lavrada (MPL) em Santa Luzia/PB a aproximadamente 6°51'51,75''S e 36°55'04,75''O. ....	29
<b>FIGURA 6.</b> Estrutura do íon de Keggin.....	31
<b>FIGURA 7.</b> Representações esquemáticas de sítios ácidos em aluminossilicatos: (A) Brönsted e (B) Lewis conforme Gonçalves et al.....	36
<b>FIGURA 8.</b> Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.....	38
<b>FIGURA 9.</b> Ilustração de interações hiperfinas para o núcleo de <sup>57</sup> Fe, mostrando o nível de energia nuclear para cada diagrama acompanhado do espectro Mössbauer resultante: (A) Um núcleo livre; (B) Deslocamento isomérico( $\delta$ ) e (C) Desdobramento quadrupolar( $\Delta E_Q$ ) .....	39
<b>FIGURA 10.</b> Tipos de isotermas de fisissorção segundo Sing et al. ....	43
<b>FIGURA 11.</b> Modos vibracionais da piridina.....	46
<b>FIGURA 12.</b> Esquema ilustrativo da intercalação do oligômero Al <sub>13</sub> e calcinação (formação dos pilares de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) da vermiculita sódica (VERM-4). ....	53

<b>FIGURA 13.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Co}} = 1,7889$ ): (A) amostra natural de vermiculita, (B) padrão vermiculita e (C) padrão hidrobiotita (mineral interestratificado).....	60
<b>FIGURA 14.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita em diferentes etapas .....	62
<b>FIGURA 15.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita modificada com oligômero de Alumínio ( $\text{Al}_{13}$ ): não-calcinada (A) e calcinada (B).....	63
<b>FIGURA 16.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita modificada com oligômero de Alumínio-Lantânio na razão $12\text{Al} + 1\text{La}$ : não-calcinada (A) e calcinada (B).....	64
<b>FIGURA 17.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita modificada com oligômero de Alumínio-Lantânio razão $11\text{Al} + 2\text{La}$ : não-calcinada (A) e calcinada (B).....	65
<b>FIGURA 18.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) da vermiculita mesoporosa obtida com oligômero $\text{Al}_{13}$ em diferentes temperaturas.....	66
<b>FIGURA 19.</b> Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) da mesoporosa obtida com oligômero na proporção $12\text{Al}/1\text{La}$ .....	67
<b>FIGURA 20.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ a 77K das amostras: (A) Vermiculita natural (VERM), (B) Vermiculita modificada oligômero de Alumínio-Lantânio ( $12\text{Al} + 1\text{La}$ ) e (C) Vermiculita modificada oligômero de Alumínio ( $\text{Al}_{13}$ ) .....	68
<b>FIGURA 21.</b> Distribuição de diâmetro de poro da vermiculita pilarizada com Alumínio (Al-PILV-1) (—○—) e com Alumínio-Lantânio (Al,La-PILV-1) (—●—).....	
<b>FIGURA 22.</b> Espectros Mössbauer das amostras de vermiculita natural sódica.....	
<b>FIGURA 23.</b> Espectros Mössbauer das amostras de vermiculita intercaladas Calcinadas .....	

<b>FIGURA 24.</b> Espectro de RMN-MAS de $^{27}\text{Al}$ : (A) vermiculita de partida; (B) vermiculita intercalada e calcinada.....	75
<b>FIGURA 25.</b> Espectros de RMN-MAS de $^{27}\text{Al}$ das argilas após intercalação e calcinação .....	77
<b>FIGURA 26.</b> Isotermas de dióxido de carbono adsorvido por grama de vermiculita modificada a 303K: Al-PILV-1 (—■—) e Al,La-PILV-1 (—□—).....	78
<b>FIGURA 27.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da vermiculita em diferentes etapas.....	80
<b>FIGURA 28.</b> Espectros de (FT-IR) da piridina adsorvida na vermiculita pilarizada com oligômero de Alumínio (13Al) em diferentes temperaturas. ....	81
<b>FIGURA 29.</b> Espectros de (FT-IR) da piridina adsorvida na Vermiculita pilarizada com oligômero na razão 12Al+1La em diferentes temperaturas. ....	82
<b>FIGURA 30.</b> Espectros de (FT-IR) da piridina adsorvida na Vermiculita pilarizada com oligômero na razão 11Al+2La em diferentes temperaturas. ....	83
<b>FIGURA 31.</b> Gráfico $q_{B,L}$ , ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) vs Temperatura (K) de quantificação dos sítios ácidos de Brönsted (—□—) e Lewis (—▲—) de amostra de vermiculita modificada com oligômero em diferentes razões Al / La: (A) 13Al + 0La ; (B) 12Al+1La e (C) 11Al+2La.....	85
<b>FIGURA 32.</b> $q_B$ (%) vs temperatura (K) da banda ( $1545\text{cm}^{-1}$ ) referente ao sítio ácido de Brönsted das amostras 13Al+0La (—□—), 12Al+1La (··○··) e 11Al+2La (—▲—). .....	86
<b>FIGURA 33.</b> $q_B$ (%) vs temperatura (K) da banda ( $1445\text{cm}^{-1}$ ) referente ao sítio ácido de Lewis das amostras 13Al+0La (—□—), 12Al+1La (··○··) e 11Al+2La (—▲—). .....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> Propriedades Físicas e Químicas do Alumínio e do Lantânio.....	20
<b>TABELA 2.</b> Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio .....	28
<b>TABELA 3.</b> Alguns gases do efeito estufa (GEE).....	33
<b>TABELA 4.</b> Massa molar e diâmetro cinético de alguns gases do efeito estufa .....	35
<b>TABELA 5.</b> Informações técnicas da microbalança Rubotherm.....	44
<b>TABELA 6.</b> Bandas da piridina adsorvida na superfície de sólidos.....	45
<b>TABELA 7.</b> Características e especificações do Analisador ASAP 2020.....	54
<b>TABELA 8.</b> Condições de aquisição dos espectros de RMN de <sup>27</sup> Al.....	55
<b>TABELA 9.</b> Resultados da análise de análise química por FRX em % de massa das amostras (VERM) e (Al-PILV-1).....	57
<b>TABELA 10.</b> Capacidade de troca catiônica da vermiculita natural (VERM).....	59
<b>TABELA 11.</b> Graus (2θ) e distância interplanar basal (d) em nanômetros de amostras em diferentes etapas ( $\lambda_{Cu} = 1,5405$ ). .....	61
<b>TABELA 12.</b> Avaliação das características texturais por adsorção de nitrogênio obtida para diferentes amostras de vermiculita.....	69
<b>TABELA 13.</b> Parâmetros hiperfinos da Vermiculita em diferentes etapas. ....	74
<b>TABELA 14.</b> Resultados de deslocamentos químicos e áreas obtidos nos espectros de RMN-MAS de <sup>27</sup> Al das amostras enviadas.....	76
<b>TABELA 15.</b> Volume de dióxido de carbono adsorvido nas amostras de Vermiculita pilarizada. ....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al-PILV-0: Vermiculita intercalada com oligômero de Alumínio

Al,La-PILV-0: Vermiculita intercalada com oligômero de Alumínio dopado com Lantânio

Al-PILV-1: Vermiculita pilarizada com oligômero de Alumínio(13Al)

Al,La-PILV-1: Vermiculita pilarizada com oligômero de Alumínio dopado com Lantânio na razão 12Al+1La

Al,2La-PILV-1: Vermiculita pilarizada com oligômero de Alumínio dopado com Lantânio na razão 11Al+2La

BET: Brunauer, Emmett and Teller

B.J.H.: Barret, Joynere, Halenda

CTC: Capacidade de Troca Catiônica

*c.a.*: aproximadamente

$D_p$  : diâmetro de poro

DRX: Difração de Raio-X

EDTA: Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

FT-IR: Infravermelho com Transformada de Fourier

GEE: Gases do Efeito Estufa

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

MCM-41: Mobil Composição da Matéria N° 41

MCM-48: Mobil Composição da Matéria N° 48

PCH: Argila Pilarizada Heteroestruturada

PILC: Argila Pilarizada

Py 373: Piridina adsorvida em pastilha pura de vermiculita a 373K

Py 473: Piridina adsorvida em pastilha pura de vermiculita a 473K

Py 573: Piridina adsorvida em pastilha pura de vermiculita a 573K

Py 673: Piridina adsorvida em pastilha pura de vermiculita a 673K

pm : picometro

$S_{BET}$  : área superficial específica BET

$S_{LANGMUIR}$  : Área superficial específica Langmuir

$V_{\mu}$ : Volume de microporo

VERM: Vermiculita natural

VERM-1: Vermiculita tratada com Ácido Nítrico

VERM-2: Vermiculita calcinada a 873K

VERM-3: Vermiculita tratada com Ácido Oxálico

VERM-4: Vermiculita homoionizada com NaCl

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO BIBIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ALUMÍNIO E DO LANTÂNIO.....	19
2.2. MATERIAIS ADSORVENTES.....	22
2.3. ARGILAS.....	25
2.4. VERMICULITA.....	27
2.4.1. ALGUMAS DEFINIÇÕES ASSOCIADAS À VERMICULITA.....	27
2.5. ARGILAS MESOPOROSAS.....	31
2.6. DIÓXIDO DE CARBONO E OS GASES DO EFEITO ESTUFA.....	33
2.7. SÍTIOS ÁCIDOS EM ALUMINOSSILICATOS.....	35
<b>3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>37</b>
3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	37
3.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	38
3.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO – <sup>27</sup> Al.....	40
3.4. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	41
3.4.1. MODELO B.E.T. E DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	42
3.5. ADSORÇÃO DE GASES EM MICROBALANÇA DE ADSORÇÃO	



MAGNÉTICA.....	43
3.6. ESTUDO DA ACIDEZ POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO UTILIZANDO PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA.....	45
<b>4. OBJETIVOS.....</b>	<b>48</b>
<b>5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>49</b>
5.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	49
5.1.1. ANÁLISE QUÍMICA DA VERMICULITA .....	49
5.1.2. PERDA AO FOGO.....	49
5.1.3. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (C.T.C). .....	49
5.1.3.1. DETERMINAÇÃO DE $Al^{3+} + H^{+}$ TROCÁVEIS.....	50
5.1.3.2. DETERMINAÇÃO DE $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ TROCÁVEIS.....	50
5.1.3.3. DETERMINAÇÃO DE $Ca^{2+}$ TROCÁVEL.....	50
5.1.3.4. DETERMINAÇÃO DE $Mg^{2+}$ TROCÁVEL .....	51
5.1.3.5. DETERMINAÇÃO POR FOTOMETRIA DE CHAMA DE $Na^{+}$ E $K^{+}$ (MÉTODO $KCl$ $0,05mol.L^{-1}$ ) .....	51
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	51
5.3. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA VERMICULITA .....	52
5.4. ANÁLISE DE B.E.T. (ISOTERMAS DE $N_2$ ).....	53
5.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	54
5.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO – $^{27}Al$ .....	55
5.7. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO .....	56
5.8. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	56
5.9. ESTUDO DA ACIDEZ .....	56

<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES .....	57
6.1.1.	ANÁLISE QUÍMICA.....	57
6.1.2.	CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (C.T.C.) .....	58
6.1.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (D.R.X).....	59
6.1.4.	ANÁLISE DE B.E.T. (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO) .....	67
6.2.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	72
6.3.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO – <sup>27</sup> Al .....	75
6.4.	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA DIÓXIDO DE CARBONO.....	78
6.5.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	80
6.6.	ESTUDO DA ACIDEZ .....	81
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>88</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>91</b>
<b>9.</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>117</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os argilominerais são uma classe dos filossilicatos, que ocorrem habitualmente como resultado do intemperismo químico de outros silicatos na superfície terrestre em períodos de tempo relativamente longos. De acordo com as características do tipo de camada ou lamela (1:1 ou 2:1), podem ser classificados em sete grupos: (1) caulim, serpentina; (2) pirofilita, talco; (3) esmectita; (4) vermiculita; (5) mica; (6) clorita e (7) minerais de argila interstratificados [1]. Em climas tropicais, minerais de argila do grupo 2:1 predominam apenas em solos associados a locais com clima árido ou semi-árido, condições de drenagem deficiente ou ainda, em solos pouco desenvolvidos [2].

As argilas podem ser utilizadas em diversas áreas de aplicação, tais como cerâmica, papel, pintura, barreira, adsorvente, catalisador etc. E estão entre as mais importantes, matérias-primas industriais [3].

A vermiculita é uma argila caracterizada por substituição isomórfica na camada tetraédrica ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) e na camada octaédrica ( $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$ ). A presença de ferro neste mineral desempenha um papel importante, como por exemplo, na área superficial específica obtida após tratamento com ácido [4].

Nos últimos anos, argilas pilarizadas (PILC's) têm sido utilizadas como catalisadores em reações de suporte na indústria petroquímica. As PILC's podem ser classificadas como peneiras moleculares com poros grandes, com alta área superficial, estrutura microporosa, propriedades ácidas e alta estabilidade térmica. Dependendo da natureza dos pilares, as argilas pilarizadas podem ser usadas em diferentes tipos de reações [5-8].

A calcinação a alta temperatura de uma argila intercalada, resulta em material "pilarizado", sendo as espécies poli-hidroxi catiônicas fixadas

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

irreversivelmente entre as camadas. A intercalação do poli-hidroxi cátion de alumínio na argila consiste na inserção entre as camadas do “Al<sub>13</sub>”, referente à molécula de Keggin [AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>OH<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>] [9].

A partir do final do século 19 até a atualidade, estima-se que as temperaturas globais médias da superfície aumentaram com o aquecimento acelerado ao longo das últimas duas décadas [10], e de acordo com muitos estudos estaria associado a emissões de CO<sub>2</sub>, tendo sido identificado como um dos principais gases responsáveis pelas mudanças climáticas globais, vulgarmente conhecidas como efeito estufa. A redução da emissão de dióxido de carbono depende do uso dos combustíveis fósseis. Melhorar a eficiência de utilização de energia, aumentar a utilização de fontes de energias alternativas e renováveis, são consideradas formas potenciais de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> [11, 12].

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ALUMÍNIO E DO LANTÂNIO

O Alumínio é o terceiro elemento em abundância na natureza, sendo o *Oxigênio* o primeiro e o *Silício* o segundo. Em temperatura ambiente ele está no estado sólido, ou seja, tem volume e forma definido. É um metal leve, macio, resistente, condutor de eletricidade, tem uma coloração cinza prateado (isso devido a sua fina camada de proteção superficial natural), resiste muito bem à corrosão (oxidação) e possui baixo ponto de fusão (660 °C) (Tabela 1), se comparado ao ferro (PF 1.535 °C) e ao cobre (PF 1.083 °C), por exemplo. Além disso, não é tóxico, não é magnético e não gera faíscas quando atritado. É o segundo metal mais maleável perdendo somente para o ouro (PF 1.064 °C), é o sexto metal mais dúctil e é um bom condutor de calor, sendo utilizado inclusive em muitas aplicações industriais como dissipador de calor. O alumínio é um metal relativamente novo para a humanidade, pois ainda não completou sequer 200 anos de seu descobrimento [13].

A maior parte do alumínio presente na Terra está distribuída em argilas e em minerais de aluminossilicatos, que não são fontes economicamente atrativas do metal, o mineral primário para o alumínio é a bauxita (Figura 1), um sólido hidratado [14].

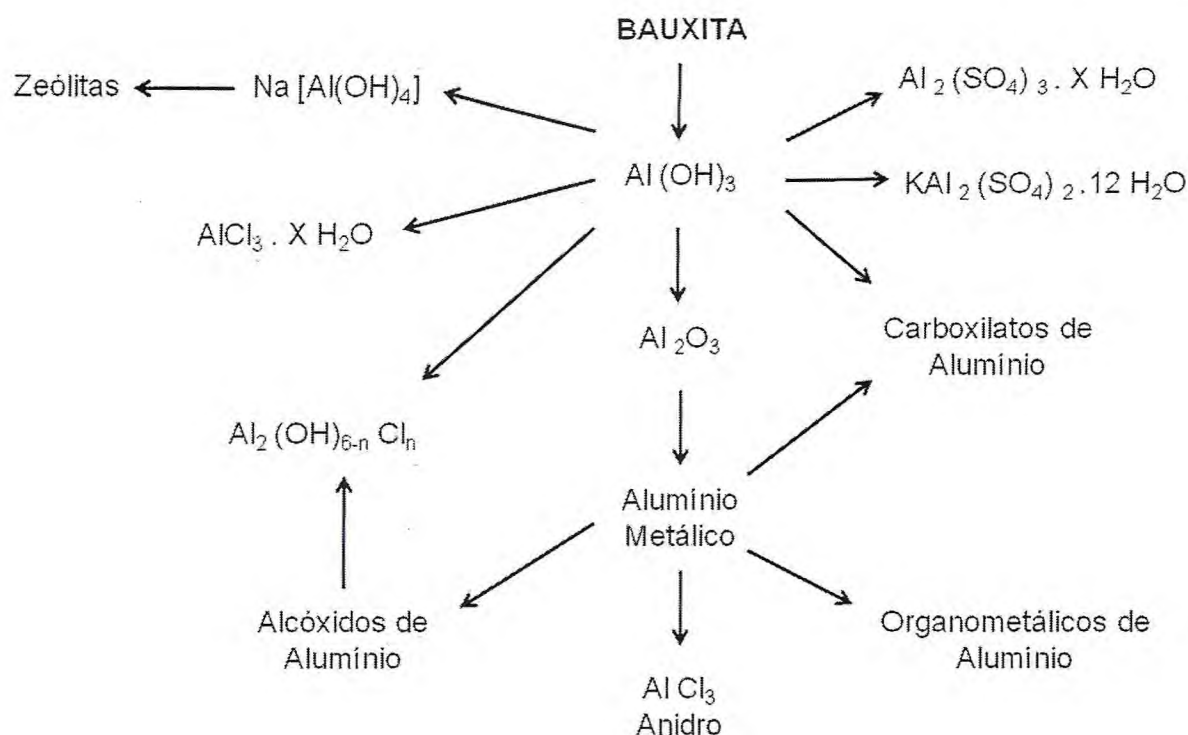
A Gibbsita,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , constitui um importante minério do alumínio, em que é um dos três fases principais que compõem a bauxita. A bauxita é muitas vezes considerada como um mineral, mas é realmente uma rocha composta de minerais hidróxidos e oxihidróxidos tais como a gibbsita, boehmita ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ), e diásporo ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), bem como argilas, silte e óxidos e hidróxidos de ferro [15].

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

**TABELA 1.** Propriedades Físicas e Químicas do Alumínio e do Lantânio [14].

Símbolo	Al	La
Número Atômico	13	57
Massa Atômica	26,98 g.mol <sup>-1</sup>	138,91 g.mol <sup>-1</sup>
Configuração eletrônica (M <sup>3+</sup> )	[Ne]	[Xe]
Estado de Oxidação	+3	+3
Raio Iônico (M <sup>3+</sup> )	53,5 pm	106 pm
Ponto de Fusão	933 K	1191 K
Ponto de Ebulição	2793 K	3737 K
Densidade	2,7 g.cm <sup>-3</sup>	6,15 g.cm <sup>-3</sup>
Eletronegatividade	1,5 (Pauling)	1,1(Pauling)
Estado Físico (298 K / 1 atm)	Sólido	Sólido

A bauxita é constituída por óxidos de alumínio hidratados de composições indefinidas. Algumas bauxitas têm composição que se aproxima à da gibbsita, todavia em sua maioria formam uma mistura, contendo impurezas como: sílica, óxido de ferro, titânio e outros elementos. Como resultado, a bauxita não é considerada uma espécie mineral e, em uma classificação rígida, o nome bauxita deve ser usado em alusão à rocha (bauxito) [16].



**FIGURA 1.** Principais compostos de alumínio obtidos a partir da bauxita [17].

O Lantânio é um elemento da série dos Lantanídeos, de número atômico 57 e símbolo La (Tabela 1), na tabela periódica está localizado no 3º grupo e 6º período, primeiro elemento dos Lantanídeos, com coloração cinza prateado ou prateado branco, maleável, dúctil, macio, quimicamente ativo, entra em combustão espontânea quando exposto ao ar, bom condutor de calor e eletricidade, um dos metais mais reativos e abundantes dos chamados "*Terras Raras*", sendo o primeiro da série de elementos que leva o seu nome (Série dos Lantanídeos), raramente achado na natureza e quando isso acontece sempre em pequenas quantidades. Seus principais minerais são a Monasita (28%), Alanita e a Bastnasita (38%). Os elementos das terras raras constituem um grupo cujo nome mostra ser inadequado uma vez que o cério, o mais abundante, apresenta

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

uma concentração na crosta terrestre superior à do cobre. As terras raras ocupam uma posição particular na tabela periódica, apresentando uma estrutura idêntica das camadas eletrônicas 5d e 6s. Suas diferenças estão relacionadas com o progressivo preenchimento do subnível eletrônico 4f [18].

Na metalurgia, o elemento é utilizado como elemento de liga em ligas metálicas. Ligas de aço quando acrescentado em pequenas concentrações melhora as características mecânicas e a maleabilidade. A Monasita (minério que possui 38% de Lantânio) é um tipo de *areia de praia*, encontrada nos Estados Unidos, Brasil, Índia, Canadá, Austrália, Argentina e alguns países da África. A produção mundial anual do óxido do elemento é de aproximadamente 12.000 toneladas e suas reservas naturais estimadas são de 6 milhões de toneladas. No Brasil, o mineral Monasita é encontrado no litoral brasileiro desde o Rio Grande do Norte até o Rio de Janeiro [19].

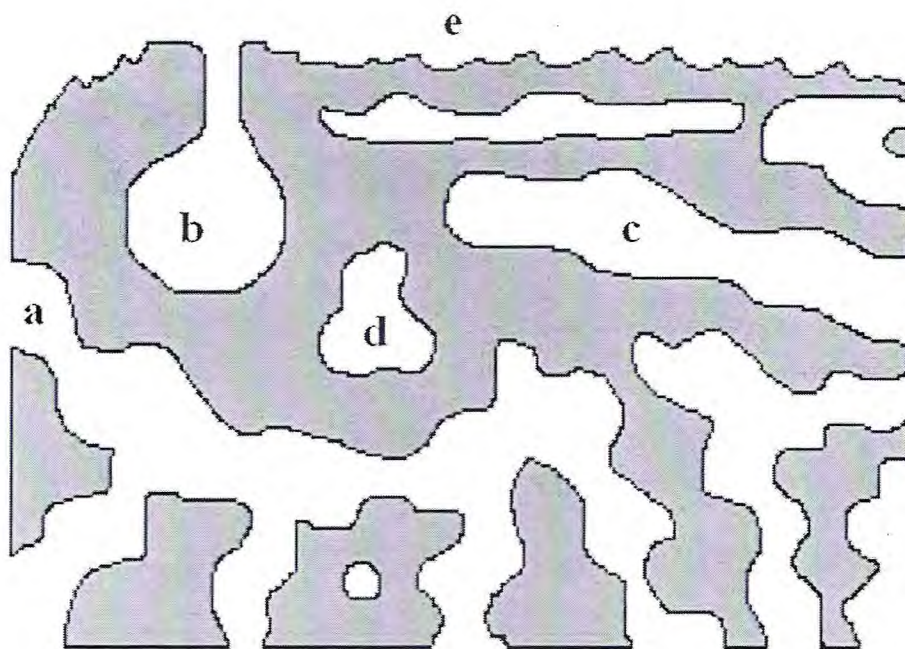
## 2.2. MATERIAIS ADSORVENTES

A síntese de materiais porosos já vem a algumas décadas despertando grande interesse devido às suas aplicações, principalmente na área de catálise heterogênea e adsorção gasosa, que desempenham um papel fundamental. Parte das investigações tem focado materiais inorgânicos tais como alumina, sílica ou aluminossilicatos [20]. Estes materiais podem ser sólidos microporosos com grande importância na retenção de compostos voláteis em fase gasosa, desde que possam adsorver grandes quantidades em pressões relativas baixas [21].

Durante os últimos anos progressos importantes vêm sendo alcançados na síntese de estruturas porosas ordenadas [22-26], e hoje como consequência, é possível obter materiais micro e/ou mesoporosos com geometrias regulares para usos específicos em catálise, adsorção, separação gasosa, biomedicina, ecologia, nanotecnologia etc [27-32].



Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 2 mostram-se vários tipos de poros abertos (a, b, c) e fechados (d). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Outra forma de classificação dos poros leva em consideração sua forma: cilíndricos (c) e gargalo de garrafa (b) [33].



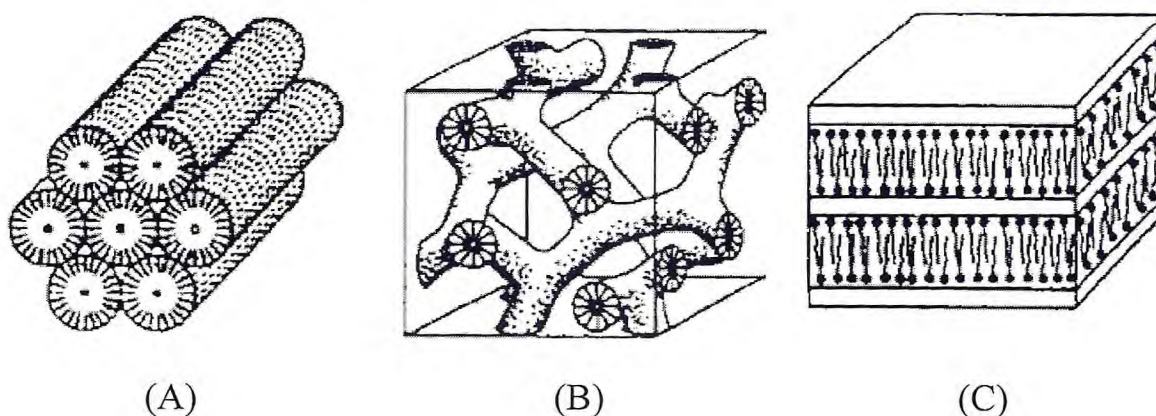
**FIGURA 2.** Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação dos diferentes tipos de poro: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície [33].

A adsorção de um adsorbato sobre a superfície de um sólido pode ser classificada como adsorção física ou química. Na primeira, as forças entre adsorbato e a superfície do adsorvente são relativamente fracas, semelhantes às forças de atração que predominam na condensação de vapores. É também conhecida como adsorção de van der Waals. O segundo tipo, na qual os elétrons

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

são transferidos ou compartilhados entre adsorbato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos. Esta é, portanto uma interação mais forte que a adsorção física. A adsorção química é também chamada de quimissorção [34].

Muitos tipos de materiais mesoporosos foram sintetizados e estudados desde 1992, quando uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas (MCM-41) (Figura 3) foi descoberta [35, 36]. Em 1995, o sucesso na síntese de sólidos mesoporosos a partir de minerais argilosos, denominados como argilas porosas heteroestruturadas (PCHs) foi relatado [37].



**FIGURA 3.** Estruturas de materiais porosos em arranjo: (A) Hexagonal (MCM-41), (B) Cúbico (MCM-48) [38] e (C) Lamelar (argila) intercalada com surfactante [39].

Estes sólidos porosos têm uma grande área superficial resultante da combinação de micro e mesoporosidade e alta estabilidade térmica. Argilas do grupo das esmectitas frequentemente têm sido utilizadas para a síntese de PCHs, por possuírem camadas estruturais formadas por folhas tetraédricas e octaédricas. Os tetraedros contêm principalmente  $\text{Si}^{4+}$  como o átomo central, enquanto o octaedro está ocupado por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Dois tipos de folhas

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

octaédricas podem ocorrer em minerais argilosos: o tipo dioctaédrica, onde dois terços dos sítios octaédricos são ocupados principalmente por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e do tipo trioctaédrica, com a maioria dos sítios ocupados por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$  [40].

De acordo com a classificação da IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados em três categorias, microporos com diâmetro de poro ( $d_p$ )  $\leq 2$  nm, mesoporos com  $2 < d_p \leq 50$  nm e macroporos com  $d_p > 50$  nm [41-43].

Para a obtenção de materiais com estruturas internas de poros adequadas para uma determinada aplicação, existem diferentes fatores a serem controlados. Dentre eles se destacam: o tamanho de poro, o tamanho das janelas de interconectividade, a arquitetura dos poros, a ordenação de macro e mesoporos (hexagonal, cúbico e lamelar), microporos (zeolítico ou óxidos densos) e área superficial [44].

### 2.3. ARGILAS

Minerais de argilas naturais são bem conhecidos e familiares para a humanidade desde o início da civilização. Devido ao seu baixo custo, abundância na maioria dos continentes, boas propriedades de adsorção e potencial de troca iônica. As argilas são, portanto, fortes candidatos a adsorventes com uso em larga escala. Minerais de argila possuem uma estrutura disposta em folhas (camadas). Eles são classificados pelas suas diferenças estruturais [45, 46].

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de  $2\mu\text{m}$  [47].

Nos argilominerais com estrutura lamelar existem subdivisões que são feitas em função de propriedades estruturais, como por exemplo, o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária: têm-se os argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos. [48].

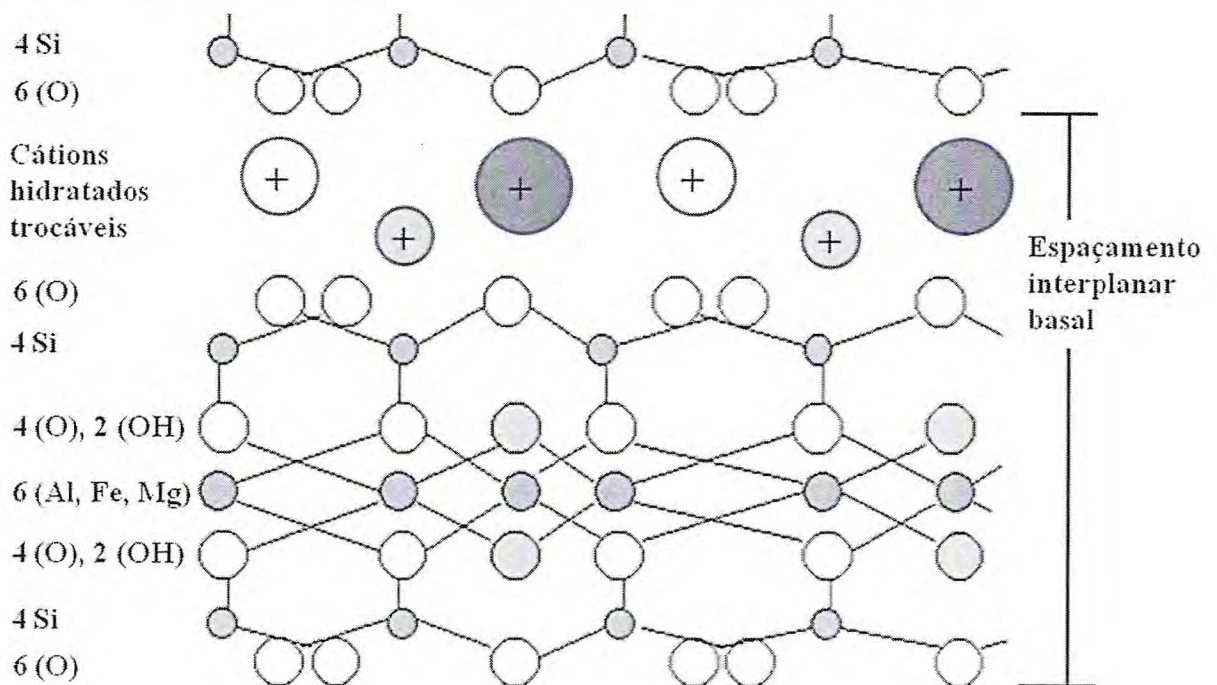
Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for divalente (ex.:  $Mg^{2+}$ ) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes ( $Al^{3+}$ ), onde só 2/3 dos sítios estão ocupados, se tem argilas do tipo dioctaédrico [49].

Elas são dispostas em camadas, sendo que cada camada é composta pela fusão de folhas de octaedros de óxidos de  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  e folhas de tetraedros de óxidos de  $Si^{4+}$ . Estas folhas tetraédricas e octaédricas podem ser dispostas em camadas de argila em uma variedade de maneiras diferentes. Quando um mineral de argila é composto de uma tetraédrica e uma folha octaédrica, é referido como uma argila 1:1 (e às vezes chamado de argila T-O) [50]. Se um mineral de argila combina duas folhas tetraédricas em sanduíche com uma folha central octaédrica, então é denominado como uma argila 2:1 (às vezes denotado T-O-T). A substituição isomórfica de átomos de metal na estrutura da argila pode levar a uma carga negativa global nas camadas individuais da argila. Esta carga é compensada por cátions que existem na região interlamelar da argila. Estes cátions interlamelares são trocáveis e podem trocar de lugar com outros cátions em condições adequadas. A capacidade de troca catiônica (CTC) dos minerais de argila depende do tamanho do cristal, do pH e do tipo de troca catiônica [51-53].

## 2.4. VERMICULITA

### 2.4.1. ALGUMAS DEFINIÇÕES ASSOCIADAS À VERMICULITA

A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar (Figura 4) e clivagem basal trioctaédrica, geralmente possuindo composição:  $Mg_{0,35}(Mg,Fe,Al)_3 (Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ . O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos. O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato deste mineral se expandir sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes [54].



**FIGURA 4.** Modelo esquemático da camada estrutural básica da 2:1 da Vermiculita, formulado e adaptado com base nas referências [55-57] respectivamente.

A CTC (capacidade de troca catiônica) da vermiculita é elevada, da ordem de 100-150 meq/100g (Tabela 2). Pertencente à família das micas, a vermiculita tem densidade baixa e apresenta forma de lâmina (lamelar). Ela é utilizada principalmente na construção civil, como isolante térmico e acústico, e na produção de tijolos leves [58].

**TABELA 2.** Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio [59].

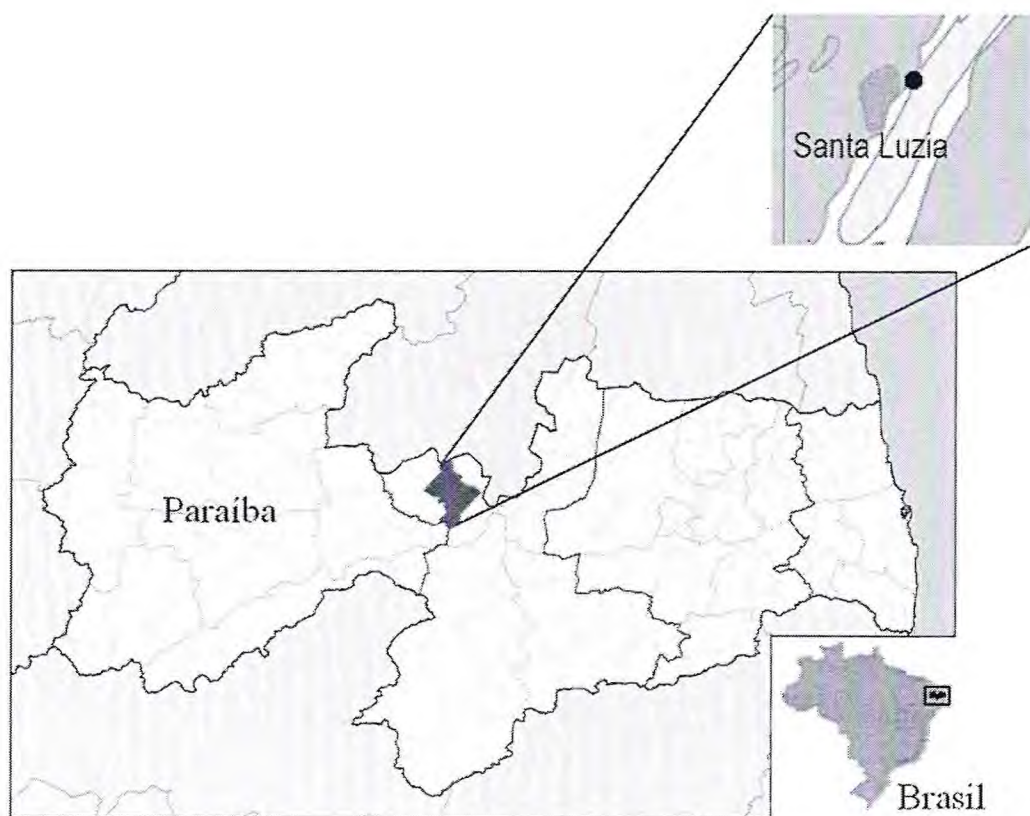
Argila	CTC (meq / 100g da argila)
Caulinita	3 - 15
Haloisita 2 H <sub>2</sub> O	5 - 10
Haloisita 4 H <sub>2</sub> O	10 - 40
Ilita	10 - 40
Clorita	10 - 40
Sapiolita - Atapulgita	20 - 35
Montmorilonita	80 - 150
Vermiculita	100 - 150

No Brasil, os principais depósitos de vermiculita situam-se nos estados de Goiás, Bahia, Piauí, Paraíba e Paraná. Ocorrências são citadas, no Anuário Mineral Brasileiro de 2001, nos estados de Minas Gerais, Ceará, Maranhão, São Paulo e Rio de Janeiro, fazendo um total de 17,7 milhões de toneladas de reservas medidas do mineral. Os dados estatísticos sobre reservas e produção mundial indicaram que no Brasil, as reservas correspondem a 8,13% do total, e a produção brasileira em 2000 participou com 4,08% do total produzido, concedendo ao país o quarto lugar na produção global de

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

concentrado de vermiculita. Quatro empresas foram responsáveis por essa produção, a *Eucatex Mineração do Nordeste S.A.*, que opera no estado do Piauí, responde por 57,0%; a *Mamoré Mineração* e a *Minertec Mineração e Comércio Ltda.*, ambas em Goiás; além da *Mineração Phoenix*, na Bahia, que juntas são responsáveis pelos 43,0% restantes [60].

Os depósitos de vermiculita na área de Santa Luzia-PB (Figura 5) foram descobertos na década de 60. A exploração atualmente ocorre no sul de Santa Luzia pela BR 230, sua localização é de aproximadamente 125 Km ao oeste de Campina Grande e 250 km de João Pessoa, onde se localiza o Porto de Cabedelo [61].



**FIGURA 5.** Localização da mina de vermiculita da Mineração Pedra Lavrada em Santa Luzia/PB a aproximadamente  $6^{\circ}51'51,75''$ S e  $36^{\circ}55'04,75''$ O.

Esta localização estratégica facilita o transporte náutico do minério para atender todos os mercados. Em 86 a mina foi aberta, sua estrutura foi construída e a produção se dá desde então. Existem seis outros depósitos licenciados pela MPL (Mineração Pedra Lavrada) através do Departamento Nacional de Produção Mineral, e pelo Ministério das Minas e Energia [61].

Na estrutura cristalina lamelar os grupos tetraédricos e octaédricos da vermiculita têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , eventualmente  $\text{Fe}^{3+}$ , nos grupos tetraédricos, e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , eventualmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica [54, 57, 62-65].

Quando se aquece o mineral até a temperatura de 423K se remove apenas a água responsável pela umidade. Este é um processo reversível. Na faixa de temperatura que vai desde 423 até 523K elimina-se a água quimicamente ligada à vermiculita. Finalmente, na faixa de temperatura entre 523 e 1373K ocorre o processo de remoção da água ligada à estrutura do mineral e, também, o processo de desidroxilação da vermiculita, considerados irreversíveis. Teoricamente, a vermiculita pura expande até 30 ou 40 vezes o seu volume original, no entanto, a vermiculita comercializada na forma natural expande em média de 8 a 12 vezes. É possível que fatores ligados a este fenômeno sejam impurezas, como também as características físico-químicas, principalmente a relação entre a quantidade de moléculas de água livre ligadas à estrutura cristalina. A densidade aparente da vermiculita é reduzida de 640-960  $\text{kg/m}^3$  para 56-192  $\text{kg/m}^3$  quando se obtém um produto expandido com 90% em volume de ar aprisionado [54, 66].

Vermiculitas com um elevado grau de substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas camadas tetraédricas [67], acabam por serem sólidos ácidos muito atraentes com elevada estabilidade térmica superior em comparação com outras

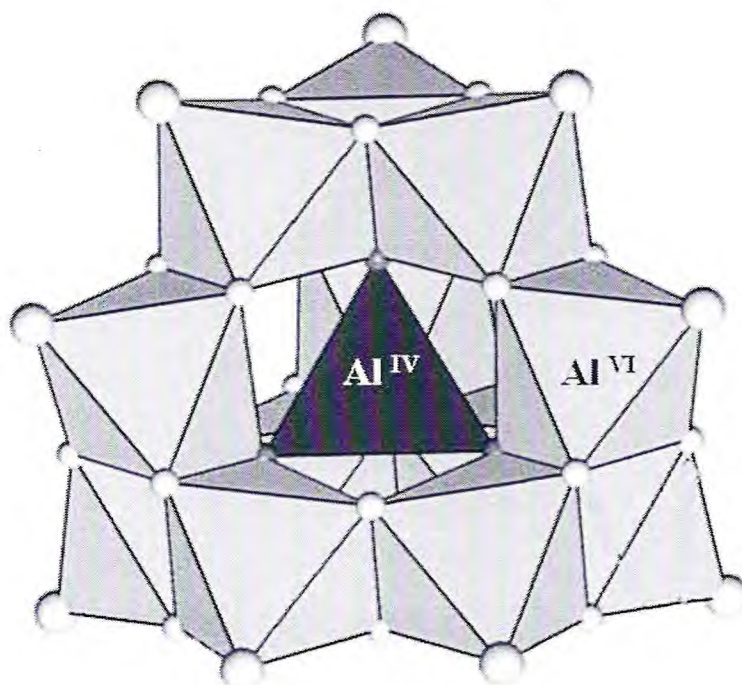


Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

argilas semelhantes [68], produzindo materiais com alto potencial para processos que requerem condições extrema de reação [69].

## 2.5. ARGILAS MESOPOROSAS

A obtenção de argilas mesoporosas, obtidas com óxido de metal foi primeiro informada nos anos setenta e desde então o assunto foi abordado em numerosos estudos [70, 71]. Íons como o de Keggin, também denominado de oligômero policatiônico  $Al_{13}$  [64, 72, 73] (Figura 6), que possui fórmula empírica  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , sendo este inicialmente intercalado nas lamelas de uma determinada argila através de troca iônica [74], que posteriormente será calcinada para obtenção estruturas de óxidos cristalinos semelhantes a pilares nas superfícies internas das argilas [75-77].



**FIGURA 6.** Estrutura do íon de Keggin [78-82].

Essas argilas são materiais versáteis que possuem tamanhos e forma de suas cavidades variada, sendo possível modificar as propriedades químicas dos seus pilares [83]. No que diz respeito a sua utilização como adsorventes, e que por si só, argilas não têm porosidade permanente e definida, os grupos de argilas 2:1 são expansíveis, e tem sido utilizados para sintetizar argilas mesoporosas, sendo estes materiais detentores de porosidade permanente. Normalmente os materiais obtidos possuem elevada área superficial em comparação com sua forma natural, e alguns destes sólidos podem ser aplicados na adsorção e em processos de separação [84, 85].

Pela variação do tamanho do pilar e/ou do espaçamento entre pilares, pode-se ter um tamanho de poro adequado para uma determinada aplicação, que não se restringe ao craqueamento catalítico [86, 87], podendo fornecer ainda alternativas valiosas para tirar proveito das propriedades intrínsecas desses materiais em processos tais como de adsorção por seletividade de forma [88-91]. Dentre os materiais que podem atuar como catalisadores estão as argilas mesoporosas, pois possuem propriedade de manter sua estrutura quando submetida a altas temperaturas (773 a 1073K) [77, 92].

As propriedades catalíticas de argilas mesoporosas estão relacionadas com suas características intrínsecas, devido à melhor exposição dos seus sítios ativos pela presença de óxidos metálicos ou pilares no espaçamento interlamelar, aumentando assim a área superficial e gerando porosidade no material. Por outro lado, os óxidos ou pilares podem ser convertidos em sítios ativos que têm diferentes níveis de acidez em função da sua natureza. Seu potencial catalítico já foi avaliado para uma ampla gama de reações, especialmente aqueles que requerem acidez média e condições de temperatura moderada [40, 69, 93-99].

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

É possível produzir uma argila mesoporosa com diâmetro de poro desejado, conforme a escolha do agente intercalante. A argila precursora deve possuir uma grande capacidade de expansão, ou seja, uma estrutura cristalina expansível, uma alta capacidade de troca catiônica, e não possuir deformações lamelares [100].

## 2.6. DIÓXIDO DE CARBONO E OS GASES DO EFEITO ESTUFA

A polêmica sobre aquecimento global do nosso planeta, decorrente de uma exacerbação do efeito estufa, passou a fazer parte das preocupações da humanidade, com constante cobertura pela mídia [101]. As emissões veiculares de metano -  $\text{CH}_4$  contidas nos hidrocarbonetos não queimados - HC, de óxido nitroso -  $\text{N}_2\text{O}$ , bem como as de monóxido de carbono - CO e óxidos de nitrogênio -  $\text{N}_x\text{O}_y$ , que também contribuem direta ou indiretamente com o efeito estufa, são mais difíceis de estimar com precisão, pois possuem fontes distintas, como pode observado na Tabela 3.

**TABELA 3.** Alguns gases do efeito estufa (GEE) [102].

Gases	Fonte
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	Queima de combustíveis fósseis, desmatamento.
Metano ( $\text{CH}_4$ )	Decomposição em manguezais e arrozais; decomposição anaeróbica da matéria orgânica presente no lixo depositado em aterros sanitários.
Derivados do nitrogênio ( $\text{N}_x\text{O}_y$ )	Degradação de fertilizantes nitrogenados no solo; dejetos animais; queima de biomassa.

Os seres humanos sempre influenciaram o meio ambiente. Mas somente após o início da Revolução Industrial, em meados do século XIX, que o impacto das atividades humanas tomou proporções globais. Principalmente aquelas envolvendo a queima de combustíveis fósseis para uso industrial, residencial e queima da biomassa (desmatamento seguido de queimadas), que produzem gases de efeito estufa afetando a composição da atmosfera. Embora o gás metano e o óxido nitroso apresentem potencial de aquecimento maior que o gás carbônico, o  $\text{CO}_2$  é emitido em maiores quantidades devido à queima de combustíveis fósseis e desmatamento ou queimada. O  $\text{CH}_4$  é relevante em áreas onde se produz arroz inundado (ex. sudoeste da Ásia). O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) que se acumula na atmosfera provem principalmente da superfície terrestre, mas as incertezas com relação à magnitude das fontes e drenos de  $\text{N}_2\text{O}$  impedem que se consiga uma quantificação precisa, e os dados atualmente existentes sobre fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  dos solos e oceanos são insuficientes para quantificá-los em detalhes [103].

Devido ao crescente aumento da queima de combustíveis fósseis nos últimos anos, tornou-se uma opção vantajosa o uso de gás natural, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Oferecendo vantagem ambiental, pois seu uso como um combustível veicular, proporciona reduções de CO,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{SO}_2$  (97, 24, e 90)%, respectivamente, além de ser mais barato que gasolina ou diesel. Seus fatores de emissão típicos, além de serem extremamente reduzidos, quando comparados aos de  $\text{CO}_2$ , dependem de detalhado conhecimento da tecnologia de motorização, das condições de manutenção dos motores, da qualidade do combustível e das diversas características da operação [102, 104, 105]. Características básicas dos principais gases de efeito estufa podem ser vistas na tabela abaixo (Tabela 4).

**TABELA 4.** Massa molar e diâmetro cinético de alguns gases do efeito estufa [106].

Molécula	Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Diâmetro cinético (nm)
$\text{CO}_2$	44	0,330
$\text{CH}_4$	16	0,380
$\text{H}_2\text{O}$	18	0,265

Uma série de técnicas pode ser usada para a separação do dióxido de carbono, metano e de outros gases. Processos que envolvem a adsorção são considerados promissores, e vários tipos de adsorventes têm sido estudados e desenvolvidos dentro deste contexto [84, 107, 108], devendo-se ainda conhecer o diâmetro cinético das moléculas (Tabela 4) a serem adsorvidas, para se obter um material adsorvente compatível.

## 2.7. SÍTIOS ÁCIDOS EM ALUMINOSSILICATOS

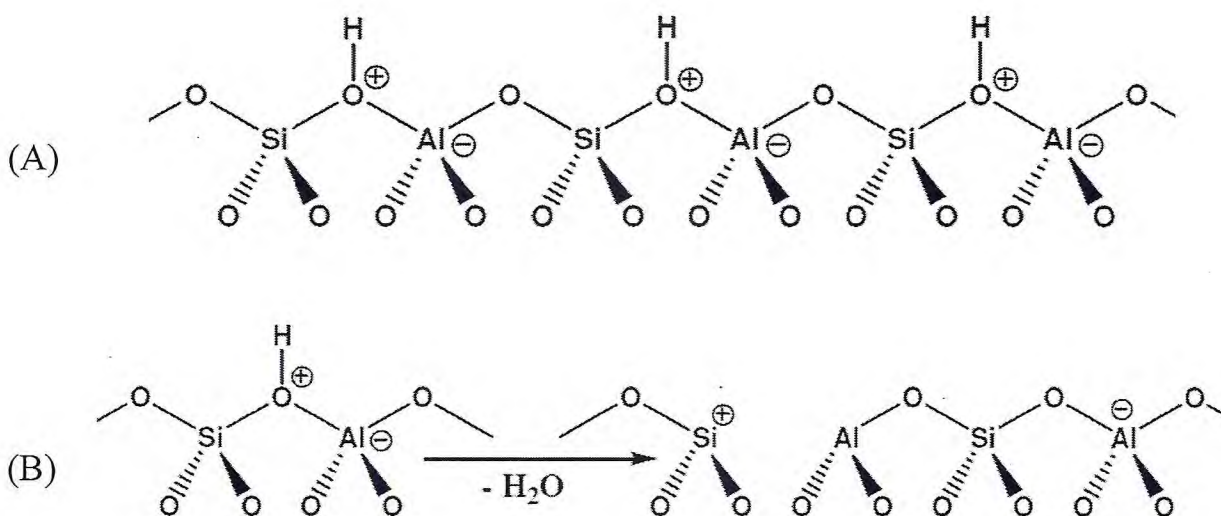
Na definição Lewis, ácido é qualquer substância que atua como receptor de um par de elétrons, enquanto a base opera como doador de um par de elétrons. O próton pode ser entendido como um ácido de Lewis, uma vez que este pode se ligar a um par de elétrons. Então, todo ácido segundo a definição de Brønsted-Lowry é também um gerador de ácido de Lewis. Semelhantemente, toda base de Brønsted-Lowry é uma base de Lewis [109].

Sítios ácidos de Brønsted podem ser gerados em aluminossilicatos e outros óxidos mistos sempre que um cátion trivalente como o alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) está em coordenação tetraédrica com o oxigênio, conforme ilustrado na Figura 7A. Sítios de Lewis podem ser criados quando por algum mecanismo, como ação da temperatura, por exemplo, são gerados sítios coordenativamente

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

insaturados, capazes de aceitar o par de elétrons. Para aluminossilicatos amorfos e cristalinos a geração de sítios de Lewis é normalmente representada na literatura conforme ilustração da Figura 7B [110].

A tipologia e as propriedades dos sítios ácidos encontrados em argilas pilarizadas dependem da natureza da argila precursora. No caso da vermiculita, este mineral argiloso pode ser considerado como mica trioctaédrica com substituições de Si por Al na camada tetraédrica, e substituições de Fe e Al por Mg nas camadas octaédricas [111].



**FIGURA 7.** Representações esquemáticas de sítios ácidos em aluminossilicatos: (A) Brønsted e (B) Lewis conforme Gonçalves et al. [110].

Os sítios ácidos de Brønsted e Lewis podem ser distinguidos através de espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da piridina adsorvida na argila, que permite uma distinção clara a partir das bandas características em ambos de sítios ácidos [112].

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As técnicas de difração de raios-X e fluorescência de raios-x, brevemente citadas neste trabalho de pesquisa, foram utilizadas para caracterização dos materiais precursores e/ou sintetizados.

Em 1895, William Röntgen descobriu os raios-X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å. Atualmente a técnica de usar essas radiações de maneira bem controlada em um determinado equipamento com o objetivo de obter propriedades de um determinado material é à base da técnica de difração de raios-x. Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar:

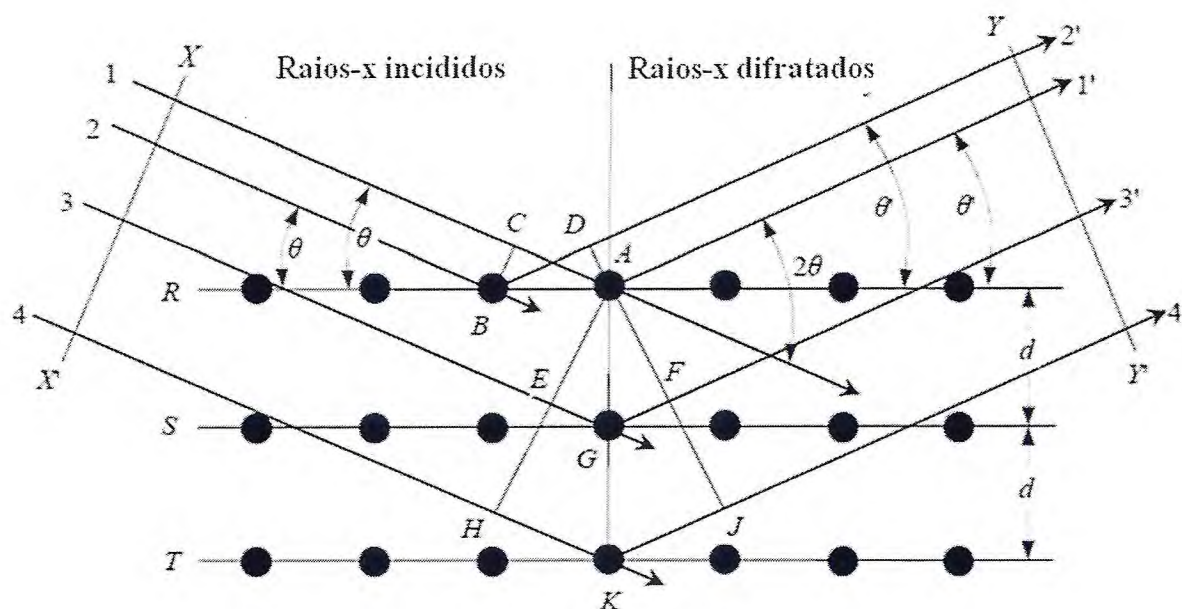
- a) Determinação da estrutura cristalina;
- b) Identificação de fases;
- c) Análise quantitativa de fases;
- d) Textura e análise de tensão.

Os materiais podem ser analisados na forma de sólidos (pós), monocristais, matrizes, folhas e fibras [113].

A difração de raios – x é interpretada pela Lei de Bragg (Figura 7 e Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que o originaram, sendo característico de cada fase cristalina [114, 115].

$$2d \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Onde: d = distância interplanar (Å);  $\theta$  = ângulo de difração;  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-x incidentes; n = número inteiro.



**FIGURA 8.** Esquema representativo para formulação da lei de Bragg [116, 117].

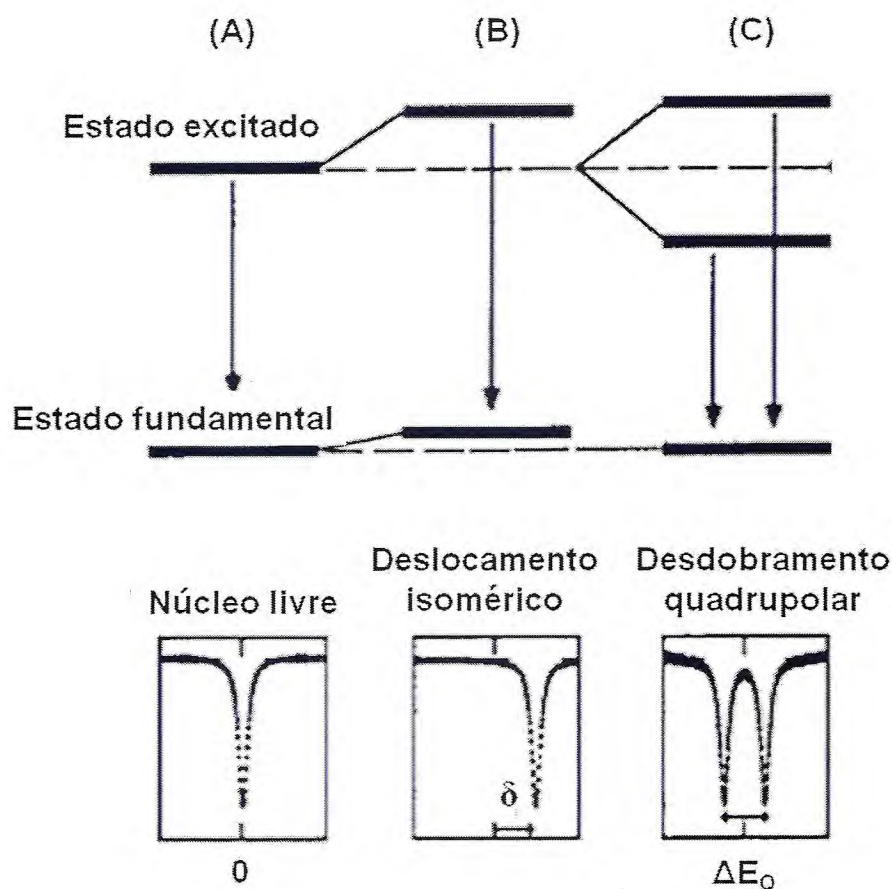
### 3.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer constitui-se numa técnica bastante útil na caracterização de compostos que contenham ferro, visto que dela são extraídas informações relevantes sobre a ligação química e estrutura molecular. No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios gama ( $\gamma$ ), sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. Das análises dos espectros Mössbauer podem resultar dois parâmetros hiperfinos (Figura 9): o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e o desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ). O primeiro,  $\delta$ , origina-se da interação eletrostática entre carga distribuída no núcleo com os elétrons s, cuja probabilidade é grande na região nuclear. A magnitude do deslocamento



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

isomérico depende do total da densidade de elétrons s ressonantes sobre o núcleo de ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons está vinculado por sua vez, com as ligações s e p existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes. O desdobramento quadrupolar,  $\Delta E_Q$ , mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta na interação no momento quadrupolar nuclear com gradiente de campo elétrico na região do núcleo [118].



**FIGURA 9.** Ilustração de interações hiperfinas para o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ , mostrando o nível de energia nuclear para cada diagrama acompanhado do espectro Mössbauer resultante: (A) Um núcleo livre; (B) Deslocamento isomérico( $\delta$ ) e (C) Desdobramento quadrupolar( $\Delta E_Q$ ) [119].

Os parâmetros hiperfinos podem ser utilizados para distinguir entre os diferentes estados de oxidação do Fe em vários sítios estruturais de um composto, e detectar óxidos de Fe de diferentes tamanhos de partículas. Também é possível determinar as quantidades relativas de cada estado ou fase estrutural. A presença de átomos de Fe é muito comum em compostos naturais. No caso dos solos podem ser encontrados na forma de óxidos e hidróxidos, ou como cátions substitutos do Al nas lamina octaédricas e do Si nas lamina tetraédricas dos diversos argilominerais. Assim, a análise de amostras de solos por espectroscopia Mössbauer pode confirmar e acrescentar detalhes ao estudo mineralógico efetuado pela difração de raios - x [120]. O ferro pode ocorrer em minerais argilosos como as vermiculitas, em ambas às folhas octaédricas e tetraédricas [121].

Jacques Abulafia Danon [1924-1989] foi pioneiro da espectroscopia Mössbauer no Brasil. Danon colocou em operação o primeiro espectrômetro Mössbauer já em 1960, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, e teve papel decisivo no surgimento dos primeiros trabalhos e na evolução da aplicação da espectroscopia Mössbauer em Mineralogia [122].

### 3.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO – <sup>27</sup>Al

Técnicas de ressonância magnética nuclear de vários elementos, especialmente de Silício e Alumínio têm sido de grande utilidade na caracterização de argilas mesoporosas.

Ressonância magnética nuclear (RMN) é o estudo de transições entre os níveis de energia do núcleo quando submetido a um campo magnético. O núcleo do átomo é composto por prótons e nêutrons. O princípio da técnica se

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

baseia no fato de que núcleos com número ímpar de prótons, nêutrons ou ambos terão um spin nuclear intrínseco, ou seja; tem momento angular [123].

A condição de ressonância de um núcleo magnético é resultado da contribuição das interações representadas pelos deslocamentos químicos isotrópicos, pelos acoplamentos spin-spin e pelas interações anisotrópicas (interação quadrupolar e dipolo-dipolo) [124].

A espectroscopia de RMN pode ser entendida como a resposta obtida devido aos efeitos, na magnetização resultante, de perturbações impostas ao sistema de spins (amostra). Essas perturbações são exercidas, na maioria das vezes, por pulsos de radiofrequência, rf, levados à amostra através de uma bobina, que esta acoplada a um circuito eletrônico devidamente sintonizado na frequência de ressonância do núcleo alvo, visando à minimização das perdas na transmissão de radiação [125].

Em materiais mesoporosos contendo alumínio, a espectrometria de RMN é aplicada para distinguir entre alumínio na estrutura, coordenado tetraedricamente e o coordenado octaedricamente [126].

### 3.4. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções [127].

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na fronteira entre duas fases, enquanto que outros iniciam nessa interface, sendo a mudança de concentração de uma determinada substância na interface em comparação com as fases vizinhas é conhecida como adsorção. O grande desenvolvimento dos processos de adsorção em escala industrial trata

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

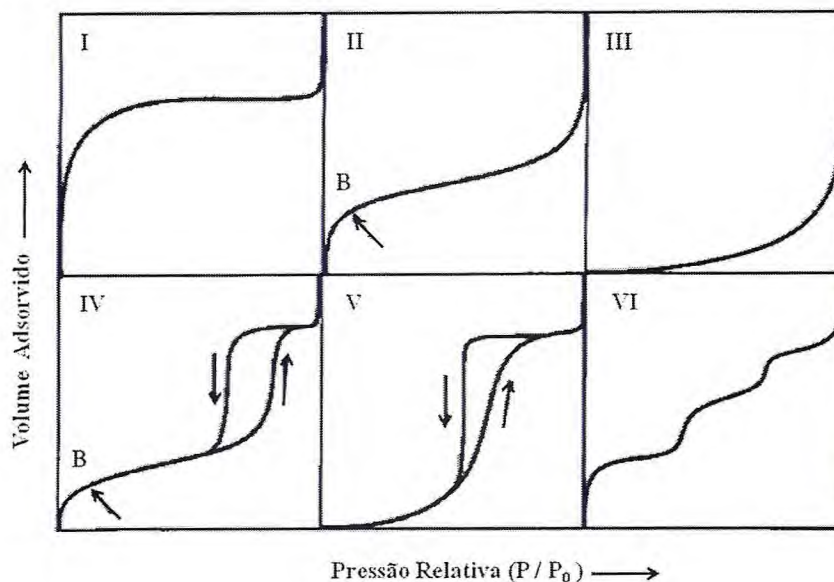
---

principalmente de interfaces sólido-gás e sólido-líquido, várias técnicas laboratoriais de separação já foram aplicadas em diferentes de interfaces. O termo “fluido” é comumente usado para designar a gás ou líquido em contato com a fronteira superfície dos sólidos. Na ciência da adsorção um conceito fundamental é nomeado como adsorção isotérmica, que é obtida pela relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvente e a pressão ou concentração da fase fluida a temperatura constante [128].

Quando um sólido poroso é exposto a um vapor, ocorre condensação nos poros do sólido, formando um estado líquido denso. Este fenômeno é conhecido como condensação capilar, ocorre no gás com pressões menores que a pressão do vapor saturado em determinada temperatura. À medida que a temperatura aumenta, o efeito da condensação capilar desaparece. A condensação capilar indica um deslocamento do equilíbrio gás-líquido em causada pelo confinamento. Experimentalmente, a condensação capilar é caracterizada por uma etapa típica de isotermas de adsorção e, na grande maioria dos sistemas, é associada com uma histerese acentuada. Isotermas de adsorção / dessorção formam um reproduzível laço de histerese, que depende das peculiaridades da estrutura de poros [129].

A isoterma do tipo I (Figura 10) pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos.

A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns [130].



**FIGURA 10.** Tipos de isothermas de fisissorção segundo Sing et al. [43]

O ponto de inflexão (B) da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos. Finalmente, isothermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isothermas. As equações de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) são as mais utilizadas. Alguns dos principais modelos são resumidos abaixo [131].

### 3.5. ADSORÇÃO DE GASES EM MICROBALANÇA DE SUSPENSÃO MAGNÉTICA

Os estudos da avaliação da capacidade de adsorção para dióxido de carbono foram realizados em uma balança de suspensão magnética da marca

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

Rubotherm do Laboratório de Termogravimetria do Grupo de Pesquisas de Separação por Adsorção do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), as especificações do equipamento encontram-se na Tabela 5.

**TABELA 5.** Informações técnicas da microbalança Rubotherm [132].

<b>Especificações</b>	
Massa medida	0-25g
Resolução	0,01mg
Reprodutibilidade	± 0,0mg
Incerteza	<0,002%
Pressão	Vácuo até 150 bar
Temperatura	Até 773K na estrutura de acoplamento

As balanças convencionais não permitem que medidas de adsorção sejam realizadas desde ultra vácuo até 150 bar. Na microbalança Rubotherm as medidas de adsorção podem ser obtidas nestas condições, devido à balança de alta resolução estar separada da atmosfera de pesagem. A parte principal da instalação experimental utilizada para levantamento de dados de equilíbrio de adsorção é a balança de suspensão magnética, mostrada na Medidas gravimétricas com alta resolução (0,01 mg) podem ser realizadas nestas condições, separando-se a microbalança (Sartorius Balance, Sartorius, Alemanha) propriamente dita da atmosfera de medição por meio de um acoplamento de suspensão magnética. Este acoplamento consiste de um eletroímã, localizado fora da célula de medição construída de metal, e um imã permanente dentro da célula de medição no qual o adsorvente é preso

A voltagem no eletroímã é modulada por uma unidade de controle de tal modo que o imã suspenso e a amostra a ele presa alcançam uma posição fixa

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

vertical na célula de medição. Nesta posição, o ímã e a amostra estão livremente suspensos e suas massas são transmitidas à microbalança [132].

### 3.6. ESTUDO DA ACIDEZ POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO UTILIZANDO PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA

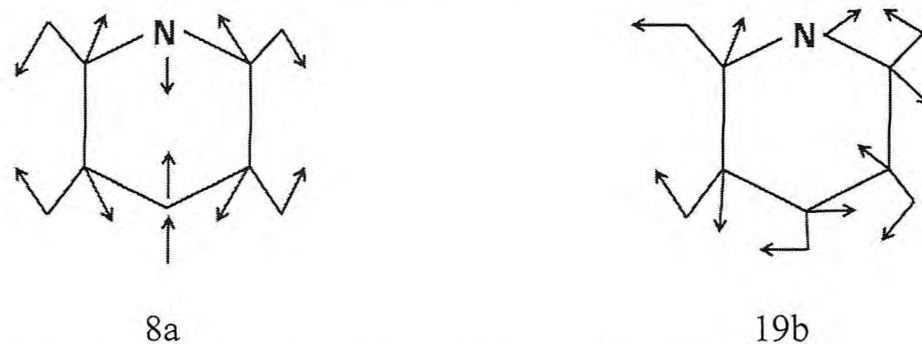
O estudo das propriedades ácidas da superfície de sólidos através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) empregando-se piridina como molécula sonda, tem sido extensivamente usada devido a sua comprovada eficiência na quantificação da acidez de Brønsted e Lewis das bandas características relacionadas (Tabela 6).

**TABELA 6.** Bandas da piridina adsorvida na superfície de sólidos [133, 134].

Modos	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	FA	LH	CSL	PSB
8a	<i>c.a.</i> 1580	<i>c.a.</i> 1595	1600-1630	<i>c.a.</i> 1640
19b	<i>c.a.</i> 1438	<i>c.a.</i> 1444	1447-1465	1530-1550

FA: Fisicamente Adsorvida; LH: Ligação de Hidrogênio; CSL: Coordenada em Sítio Ácido de Lewis; PSB: Protonada em Sítio Ácido de Bronsted.

A distinção entre a acidez de Lewis e de Bronsted é baseada na posição de alguns modos vibracionais (Figura 11) da molécula da piridina conhecidos como 8a e 19b [133].



**FIGURA 11.** Modos vibracionais da piridina [133, 135].

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted-Lowry e a eletrônica de Lewis respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos. A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um  $H^+$  ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos, e é chamada de sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*). Nestes materiais os grupos básicos são os íons oxigenados ( $O^-$ ) resultantes da dissociação do próton ou gerados por desidratação de duas hidroxilas terminais ( $X-OH + X-OH \rightarrow X-O^- + H_2O$ ). A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas [109].

Devido ao tratamento térmico (desidroxilação da folha octaédrica), o metal constituinte da folha octaédrica, como o alumínio, passa de hexacoordenado para penta e tetraordenado, favorecendo a formação de sítios ácidos de Lewis. Pode ocorrer ainda na folha tetraédrica substituição do silício

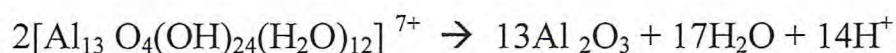


Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

por alumínio tetraédrico, também contribuindo para a formação deste sítio ácido nesta folha [136].

Segundo Schutz et al. [137] e Morales-Carrera [138] a acidez protônica (Brønsted) em argila mesoporosa é gerada pela desidroxilação dos pilares, que ocorre durante a calcinação, conforme a reação:



O estudo da acidez em argilas mesoporosas tem grande relevância, pois pode auxiliar no entendimento das características texturais e na seletividade catalítica [139].

A pilarização de argilas com complexos de alumínio pode apresentar atividade em reações do tipo ácido-base, como esterificação, eterificação, alquilação, e acilação, dentre outros processos, por apresentarem sítios ácidos de Brønsted-Lowry e Lewis [140, 141].

A acidez encontra-se distribuída de diferentes maneiras dependendo do tipo de material. A acidez da superfície interna, por exemplo, é localizada nos microporos e é decisiva em processos catalíticos, pois oferecem grandes superfícies de contato. Já a acidez na superfície externa é uma propriedade relevante quando a intenção é utilizar o material adsorvente como um catalisador em reações envolvendo moléculas volumosas (incapazes de entrar no sistema de microporos), tais como degradação de polímeros, craqueamento de óleos pesados e produção de substâncias químicas finas [142].

## 4. OBJETIVOS

Atualmente as pesquisas tem se concentrado na descoberta de uma gama de materiais adsorventes com diversos níveis de porosidade e elevadas áreas superficiais, sendo que a metodologia de obtenção desses materiais encontra-se em desenvolvimento inicial, portanto o trabalho de investigação aqui relatado terá como:

### 4.1. OBJETIVO GERAL

Síntese de uma argila mesoporosa tendo como material precursor uma vermiculita, para utilização em metodologias de adsorção de fácil execução e baixo custo.

### 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A obtenção do adsorvente será realizada através de intercalação de oligômero de Alumínio (razão  $[\text{OH}^-] / [\text{Al}^{3+}] = 2.4$ ), seguida da calcinação a 773K de uma vermiculita modificada, logo após realizar caracterizações físicas e químicas.

Estudos do aumento da acidez e do diâmetro de poro serão realizados através de dopagem do oligômero de Alumínio (13Al) com Lantânio nas razões: 12Al/1La e 11Al/2La.

Os adsorventes obtidos neste trabalho deverão possuir predominantemente mesoporosidade, para serem utilizados em processos de separação de gases de efeito estufa por adsorção, como por exemplo, na captura dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e/ou de metano ( $\text{CH}_4$ ).

## 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

#### 5.1.1. ANÁLISE QUÍMICA DA VERMICULITA

Foram utilizadas amostras de vermiculita do estado da Paraíba-Brasil. Todas passaram por processo de secagem a 373K, maceração e peneiramento a 200 mesh, para obtenção de material de partida com granulometria homogênea.

A análise química da vermiculita natural foi realizada em um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX), modelo VFX mini II Rigaku.

#### 5.1.2. UMIDADE E PERDA AO FOGO

Dois cadinhos de porcelana foram calcinados em mufla a 1123K por 30 minutos, em seguida pesados. Cerca de 100 mg de vermiculita natural (VERM) foram adicionados a cada cadinho e levados a estufa por 1 hora a 373K, foram retirados e resfriaram em dessecador e depois pesados, repetindo o processo até peso constante. Posteriormente o mesmo material foi levado a mufla, aquecido por 30 minutos a 1123K e foi pesado novamente.

#### 5.1.3. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (C.T.C.)

Foram pesadas 7,5g de vermiculita natural e colocados em erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 150mL de KCl 1mol.L<sup>-1</sup>, fechou-se com parafilme e em seguida agitou-se em mesa agitadora orbital TECNAL modelo TE – 141 por 8hs

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

e deixou-se em repouso por uma noite, em seguida, pipetou-se 120mL de sobrenadante, depois dividiu-se em alíquotas de 10mL e cada uma foi colocada em erlenmeyer de 125mL, para determinação de alumínio, cálcio + magnésio e cálcio trocáveis.

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

Foram colocadas três alíquotas de 10 mL em três erlenmeyers, e adicionou-se em cada erlenmeyer duas gotas de azul de bromotimol, titulando-se com NaOH  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  até o ponto de viragem de amarelo claro para verde-azulado persistente e o volume de NaOH gasto foi anotado. A solução de NaOH  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  foi padronizada com solução de biftalato de potássio.

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

Três alíquotas de 10 mL foram colocadas em três erlenmeyers de 125mL, depois adicionou-se em cada erlenmeyer 1mL de coquetel tampão pH 10 e uma quantidade suficiente do indicador negro de ericromo T (previamente seco em estufa à  $80^{\circ}C$  por duas horas) e titulou-se imediatamente, com solução de EDTA  $0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ , até a viragem de vermelho para azul puro e o volume de EDTA gasto foi anotado.

#### 5.1.3.3. DETERMINAÇÃO DE $Ca^{2+}$ TROCÁVEL

Pipetou-se três alíquotas de 10 mL de sobrenadante, cada uma foi colocada em erlenmeyer de 125mL + 0,2mL de NaOH  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  + aproximadamente 0,1 mg de murexida, e titulou-se lentamente com EDTA

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

0,0125 mol.L<sup>-1</sup> até mudança na coloração de rósea para roxa, e anotou-se o volume de EDTA gasto.

#### 5.1.3.4. DETERMINAÇÃO DE Mg<sup>2+</sup> TROCÁVEL

Após a obtenção dos valores de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> trocáveis e Ca<sup>2+</sup> trocável, o valor de Mg<sup>2+</sup> trocável foi obtido a partir do cálculo da diferença.

#### 5.1.3.5. DETERMINAÇÃO POR FOTOMETRIA DE CHAMA DE Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> (MÉTODO KCl 0,05mol.L<sup>-1</sup>)

Foram pesados 2,5g de vermiculita e depois foram colocados em erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se ao erlenmeyer 50 mL de HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e em seguida fechou-se com parafilme. Os erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora orbital TECNAL modelo TE – 141 por 8hs em nível de agitação 8, depois os erlenmeyers foram deixados em repouso durante uma noite, filtrou-se e no filtrado foram determinados sódio e potássio em Fotômetro de Chama Analiser modelo 910, diretamente ou alíquotas diluídas conforme os teores de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> existentes na amostra. Foram estabelecidas previamente as curvas dos padrões de Sódio e Potássio nas concentrações: 2,5 a 40 ppm.

## 5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A verificação das fases cristalográficas foi obtida mediante medidas de difração de raios-x, realizadas em um difratômetro de pó de raios-x usando uma geometria Bragg, Brentano em modo contínuo com velocidade de 0,25 e 0,5 grau.min<sup>-1</sup>, com radiação de Cu K $\alpha$  e/ou Co K $\alpha$  em tubo operando a 40 kV e

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

25 mA, no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

### 5.3. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA VERMICULITA

A modificação química da vermiculita teve como base estudos anteriores de del Rey-Perez-Caballero et al. [143], com adaptações.

Adicionou-se argila e  $\text{HNO}_3$   $0,8\text{mol.L}^{-1}$  em balão de reação, em seguida deixou-se sob refluxo e agitação a 368K, e lavou-se posteriormente com  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada e secou-se em estufa a 373K, (VERM-1).

Calcinou-se o material obtido no procedimento anteriormente citado, a 873K por 4 horas em atmosfera estática, obtendo-se a amostra (VERM-2).

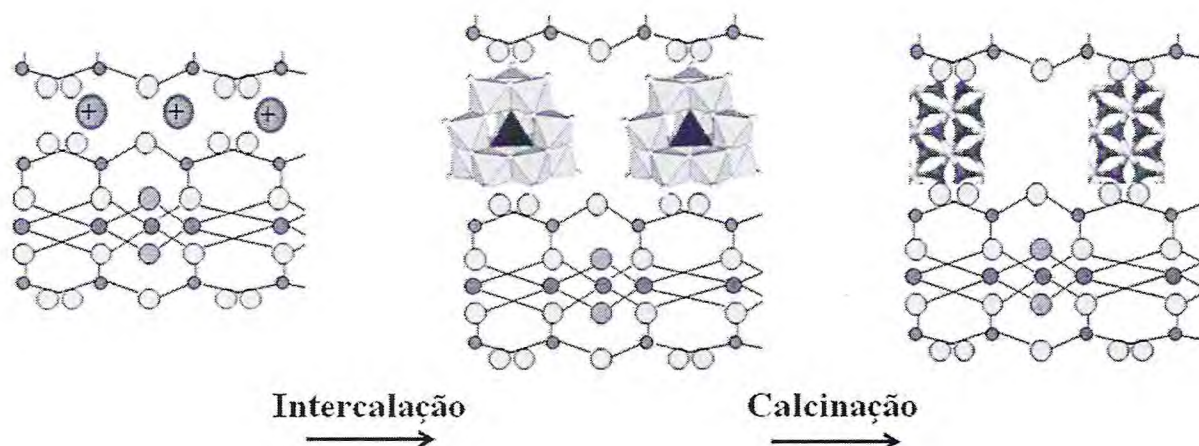
Em um balão colocou-se argila e ácido oxálico  $0,12\text{mol.L}^{-1}$  sob refluxo a 353K, em seguida lavou-se com água desionizada e secou-se a 353K, obtendo-se a amostra VERM-3.

A amostra VERM-3 foi colocada sob refluxo com uma solução de  $\text{NaCl}$   $3\text{mol.L}^{-1}$ . Repetiu-se por mais duas vezes, em seguida lavou-se com água desionizada por no mínimo cinco vezes e colou-se para secar em estufa a 373K, obtendo-se assim a amostra VERM-4.

Para obtenção da solução de oligômero de Alumínio ( $\text{Al}_{13}$ ), preparou-se uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$  e  $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$ , em seguida sob gotejamento adicionou-se a solução de  $\text{NaOH}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$  à solução de  $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$  sob refluxo.

Obtenção dos oligômeros de Alumínio-Lantânio em diferentes proporções a partir das soluções  $\text{NaOH}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$  e  $\text{LaCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$   $0,2\text{mol.L}^{-1}$ , obedecendo as proporções para mistura dos cloretos: ( $\text{Al}_{13} = \text{Al}_{12} + \text{La}$ ) e ( $\text{Al}_{13} = \text{Al}_{11} + \text{La}_2$ ).

Todo o processo de modificação está ilustrado na Figura 12.



**FIGURA 12.** Esquema ilustrativo da intercalação do oligômero Al<sub>13</sub> e calcinação (formação dos pilares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da vermiculita sódica (VERM-4).

A partir da amostra VERM-4 dispersa em água deionizada (2% m.V<sup>-1</sup>) durante 24 horas sob agitação mecânica, em seguida adicionou-se a solução de oligômero também sob agitação a 353K, obtendo a amostra Al-PILV-0. Repetiu-se o mesmo procedimento para obtenção da amostra Al,La-PILV-0.

Os tratamentos térmicos das amostras (Al-PILV-0) e (Al, La-PILV-0) foram realizados com calcinações em mufla a 773K por 3 h, obtendo-se as amostra (Al-PILV-1), (Al,La-PILV-1) e (Al,2La-PILV-1) conforme esquema ilustrativo (Figura 12).

#### 5.4. ANÁLISE DE BET (ISOTERMAS DE N<sub>2</sub>)

As análises para caracterização textural das amostras foram obtidas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020 (especificações Tabela 7), do Laboratório de Físico-Química de Minerais e Catálise (LaFQMinC), do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

**TABELA 7.** Características e especificações do Analisador ASAP 2020 [144].

Característica	Especificação
Pressão	0 até 950 mmHg
Sistema de vácuo	Mecânico, dois estágios para análise, com vácuo máximo de $5 \cdot 10^{-3}$ mmHg.
Temperatura de degasagem	Ambiente até 450°C
Capacidade do sistema	2 portas para degasagem e 1 porta para análise.
Gases	Ar, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Kr e outros gases.

As amostras foram submetidas à degasagem a 573K por 24 horas. A partir das isotermas de N<sub>2</sub> (a 77K) obtidas pode-se calcular a área superficial segundo o modelo de BET e o diâmetro de poro conforme o modelo BJH conforme [144].

### 5.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer foram registrados em modo de transmissão, à temperatura ambiente por um espectrômetro Comtec FAST do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Uma fonte radioativa de <sup>57</sup>Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidade operando no modo sinusoidal, variando de  $-4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

a  $+4 \text{ mm.s}^{-1}$ , a fim de se observar todas as transições de energia possíveis dos parâmetros hiperfinos dos núcleos de  $^{57}\text{Fe}$ .

As amostras foram devidamente secas em estufa a 393K por 2 horas e maceradas até granulometria adequada, e em seguida foram colocadas em porta-amostra de acrílico com fenda circular de 0,5 cm de espessura e diâmetro de 0,5 cm. Os fótons transmitidos foram detectados por uma câmara de ionização operando no modo contador proporcional, enquanto um analisador multicanal foi utilizado para contagem e definição dos espectros.

## 5.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO – $^{27}\text{Al}$

As amostras VERM, AIPILV-0, AIPILV-1, Al,LaPILV-0, Al,LaPILV-1, Al,2LaPILV-0 e Al,2LaPILV-1 foram analisadas no Laboratório de RMN de sólidos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), para caracterização dos sítios presentes, conforme condições de aquisição dos espectros descritas na tabela 8.

**TABELA 8.** Condições de aquisição dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

Parâmetros utilizados	RMN $^{27}\text{Al}$
Seqüência de pulso	Pulso simples (dec.Bloch, $P1=\pi/6$ )
Velocidade de rotação (Hz)	10000
Intervalo entre os pulsos (s)	0,5
Numero de acumulações	6000
Referência (ppm)	$\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ (0,0)

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

## 5.7. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA DIÓXIDO DE CARBONO

As análises foram realizadas nas amostras Al-PILV-1 e Al, La-PILV-1, na forma de pó, regeneradas a 573K, para adsorção de CO<sub>2</sub> a 303K em uma faixa de pressão de 0 a 40 atm.

## 5.8. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro ABB, modelo FTLA2000 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC), a partir das amostras na forma de pastilhas puras e com KBr a 2,5% m.m<sup>-1</sup>.

## 5.9. ESTUDO DA ACIDEZ

O estudo da acidez de Lewis e Bronsted-Lowry da vermiculita pilarizada foi realizado utilizando piridina como molécula sonda, através de espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) de amostras na forma de pastilhas puras em diferentes temperaturas 373K, 473K, 573K e 673K, obtidos em um espectrômetro ABB, modelo FTLA2000.

A massa W (g) e o diâmetro D das partilhas (cm) de cada amostra foram anotados, para a quantificação dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis (q<sub>B,L</sub>) utilizando a Equação 9 conforme del Rey-Perez-Caballero et al. [143]:

$$q_{B,L} = (\pi.A.D^2).(4.W.\epsilon_{B,L})^{-1} \quad (9)$$

Onde, A, área integrada da banda (u.m.a) e  $\epsilon_{B,L}$ , coeficiente de extinção molar ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

#### 6.1.1. ANÁLISE QUÍMICA

A partir dos resultados de análise química por fluorescência de raios-X (Tabela 9) da vermiculita natural e modificada com Alumínio, foram obtidas as fórmulas empíricas  $(X)_{0,4} \cdot [Mg_{1,9}Al_{0,1}Fe] \cdot [Si_{3,2}Al_{0,7}Ti_{0,1}] O_{10}(OH)_2$  e  $(X)_{0,1} \cdot [Mg_{1,3}Al_{1,1}Fe_{0,6}] \cdot [Si_{2,9}Al_{1,0}Ti_{0,1}] O_{10}(OH)_2$  respectivamente, onde X é igual a soma das contribuições de Potássio, Cálcio, Cromo e Níquel.

**TABELA 9.** Resultados da análise de análise química por FRX em % de massa das amostras (VERM) e (Al-PILV-1).

Constituinte	VERM	Al-PILV-1
SiO <sub>2</sub>	44,9	53,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,2	11,6
MgO	15,4	15,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	16,4
TiO <sub>2</sub>	2,0	1,6
K <sub>2</sub> O	8,2	0,9
Na <sub>2</sub> O	traços	traços
CaO	1,2	0,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,3
NiO	0,3	0,2

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

Observa-se uma diminuição considerável de ferro, possivelmente decorrente dos processos químicos empregados na sua modificação anterior a intercalação.

O teor de magnésio é bastante significativo para vermiculita, pois é por natureza, uma argila magnesiana. Esta característica favorece uma maior capacidade de troca iônica.

A ausência de resultados de perda ao fogo da vermiculita natural está relacionada com a ausência de voláteis em decorrência do processamento empregado pelo fornecedor.

#### 6.1.2. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (C.T.C.)

Segundo Abolino et al. [145], a vermiculita possui alta capacidade de troca cationica, devido à substituição de seus principais cátions, ou seja,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , por cátions de menor valência. A extensão e localização (folhas tetraédricas ou octaédricas) dessas substituições dão origem a minerais argilosos com propriedades exclusivas. Na vermiculita, a maioria das substituições de cátions acontece nas folhas tetraédricas, o que limita a capacidade deste mineral em sofrer expansão interlamelar.

Os valores de capacidade de troca cationica (Tabela 10) obtidos podem ser considerados aceitáveis, pois de acordo com a literatura corrente, estão dentro de uma faixa na qual as vermiculitas estão inseridas, com valores variando entre 100 e 150 meq/100g.

Pode-se ainda observar (Tabela 10) valores consideravelmente elevados de magnésio, o que reforça o fato da vermiculita ser uma argila predominantemente magnesiana, que segundo El-Bayaa et al. [146] se justifica pelo fato do silício tetravalente ser substituído por alumínio trivalente na camada tetraédrica da vermiculita, gerando uma carga negativa na camada e, portanto,

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

magnésio hidratado é adsorvido na camada tetraédrica entre as folhas para manter a neutralidade elétrica, podendo os íons  $Mg^{2+}$  serem facilmente trocados por cátions de outras espécies.

**TABELA 10.** Capacidade de troca catiônica da vermiculita natural (VERM).

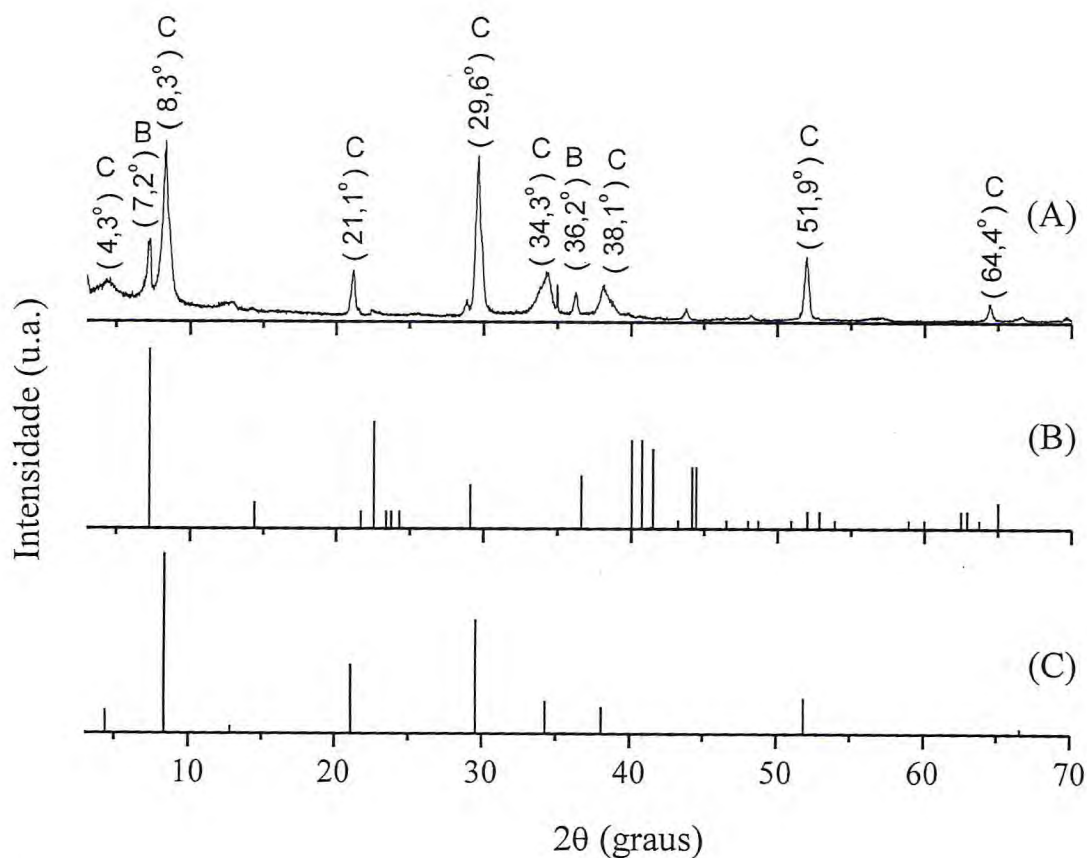
Cátions	Quantidade (meq/100g de argila)
$Al^{3+} + H^+$	nd
$Ca^{2+}$	52,8
$Mg^{2+}$	42,1
$Na^+$	1,8
$K^+$	24,2
<b>Total</b>	<b>120,9</b>

nd = não detectado

### 6.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Conforme Matejka et al. [147], o valor da distância interplanar basal de  $d = 1,42$  nm observado no difratograma da vermiculita natural (VERM) é correspondente ao pico característico  $d_{002}$  ( $\lambda_{Co} = 1,7889$ ) desse tipo de mineral argiloso magnésiano, e que a redução do valor para  $d = 1,22$  nm é uma possível comprovação do êxito na obtenção da amostra sódica (VERM-4) por troca iônica.

A figura 13 mostra o difratograma da vermiculita natural, onde no qual se pode evidenciar a presença de um pico em  $8,3^\circ 2\theta$  possivelmente referente ao mineral interestratificado hidrobiotita, que segundo Muiambo et al. [148] pode ocorrer com a hidratação de flogopita/biotita por água meteórica na superfície de intemperismo, durante a conversão para vermiculita.



**FIGURA 13.** Difrátogramas ( $\lambda_{\text{Co}} = 1,7889$ ): (A) amostra natural de vermiculita, (B) padrão vermiculita e (C) padrão hidrobiotita (mineral interestratificado).

O difratograma da amostra (VERM-1) (Figura 14) é obtido após o tratamento com ácido ( $\text{HNO}_3$ ) que visa eliminar por dissolução de alguma impureza mineral e orgânica que possa persistir na vermiculita, mesmo após o tratamento empregado pelo fornecedor; substituir o magnésio, cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; dissolver, nas folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ . Segundo McCabe et al. [149] alterações morfológicas muito importantes acontecem na estrutura cristalina da vermiculita

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

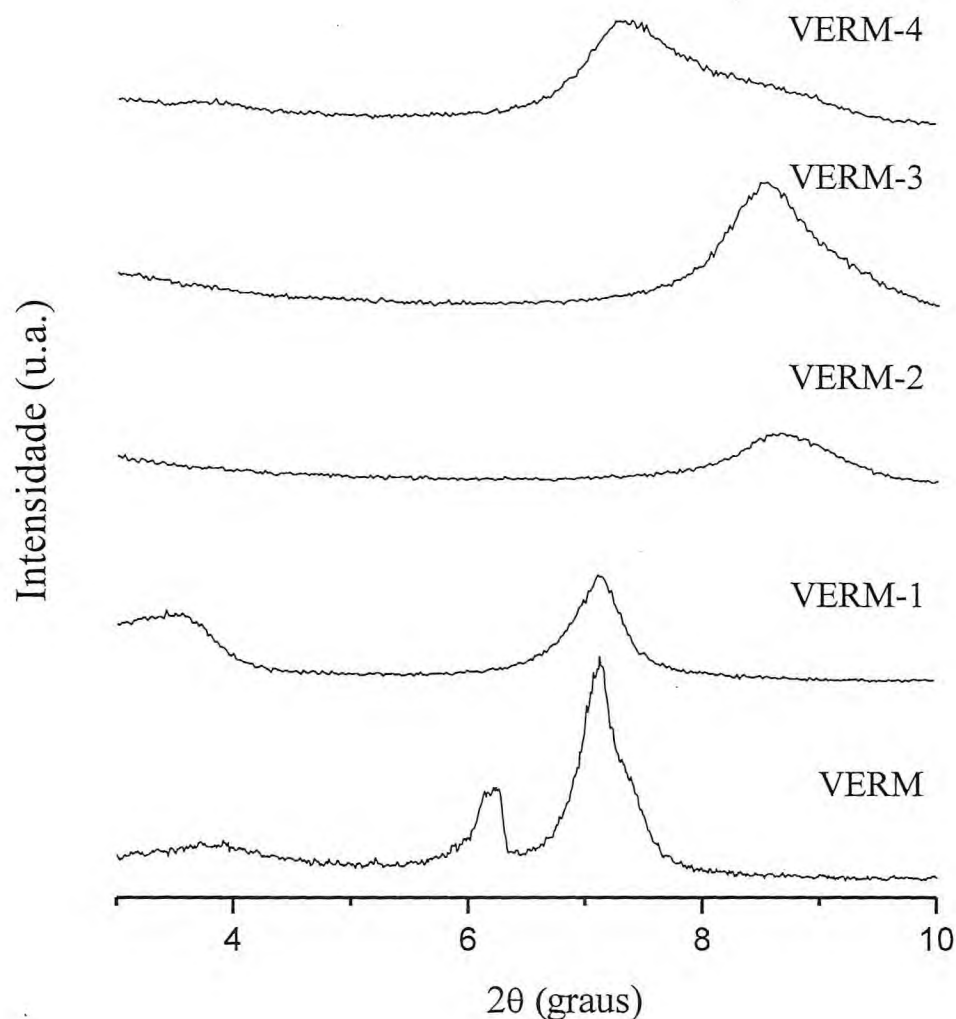
durante e após a ativação ácida. As arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se e separam-se ficando como em um leque aberto (são constituídos por folhas flexíveis e moles de ácido silícico).

**TABELA 11.** Graus ( $2\theta$ ) e distância interplanar basal ( $d$ ) em nanômetros de amostras em diferentes etapas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ).

Amostra	$2\theta$ (graus)	$d$ (nm)
VERM-1	7,12	1,24
VERM-2	8,66	1,02
VERM-3	8,54	1,03
VERM-4	7,22	1,22
Al-PILV-0	4,74	1,86
Al-PILV-1	4,96	1,78
Al <sub>1</sub> La-PILV-0	4,69	1,88
Al <sub>1</sub> La-PILV-1	4,82	1,83
Al <sub>2</sub> La-PILV-0	4,64	1,90
Al <sub>2</sub> La-PILV-1	4,72	1,87

Da amostra Al-PILV-0 em diante: 0 = não calcinado; 1 = calcinado.

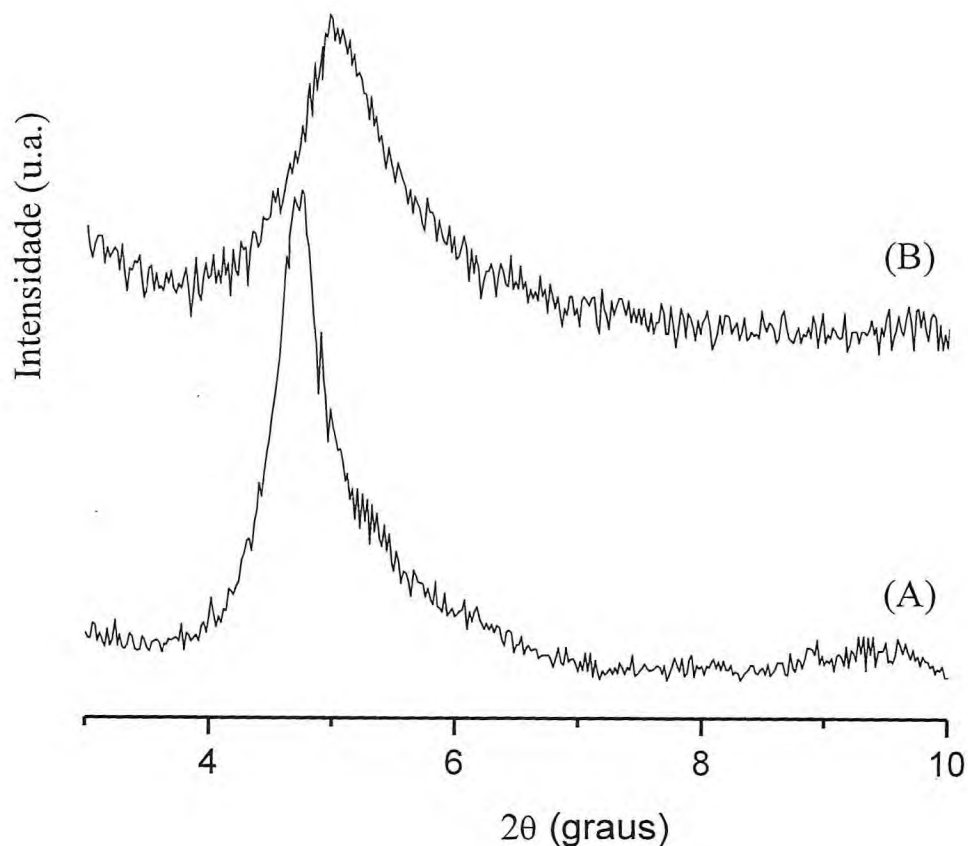
O deslocamento e quase desaparecimento de picos observados no difratograma da amostra de vermiculita (VERM-2) após procedimento de calcinação a 873K por 3 horas, deve-se ao colapso da estrutura da mesma.



**FIGURA 14.** Difratomogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita em diferentes etapas.

O pico observado em  $7,22^\circ$   $2\theta$  referente a amostra VERM-4, obtida após homoionização sódica, sendo esta amostra precursora na obtenção da amostra modificada com oligômero de  $\text{Al}_{13}$ . Observa-se ainda na figura 15, no difratograma da vermiculita modificada com oligômero de alumínio (13Al) e calcinada, a ocorrência de um pico intenso em  $4,96^\circ$   $2\theta$ , originando uma distância interplanar basal de 1,78 nm.



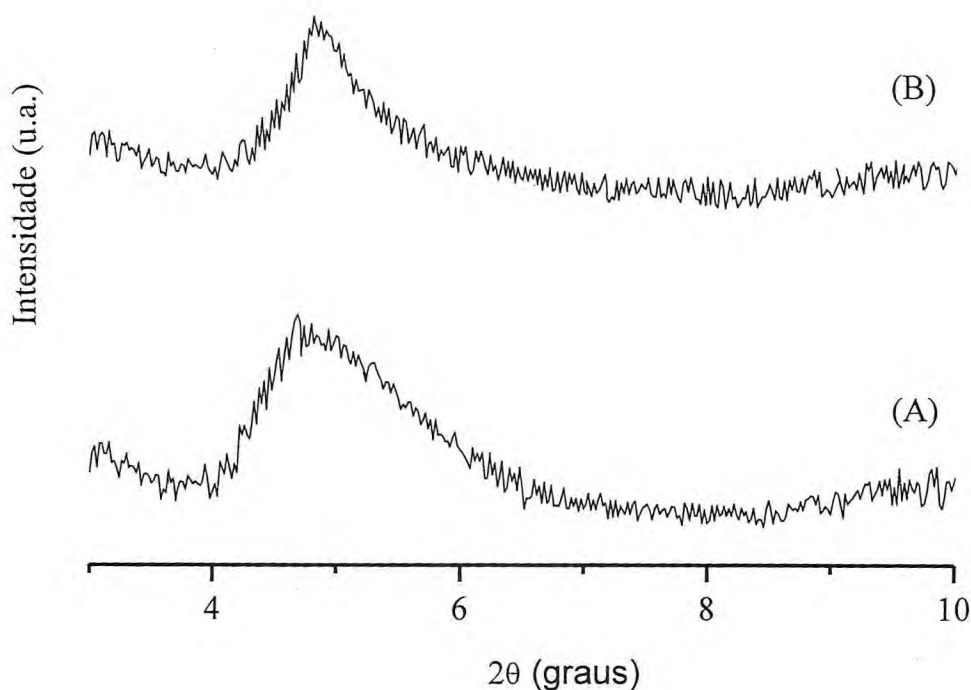


**FIGURA 15.** Difratogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita modificada com oligômero de Alumínio ( $\text{Al}_{13}$ ): não-calcinada (A) e calcinada (B).

Os difratogramas observados nas figuras 15, 16 e 17 comprovam que houve um aumento gradativo da distância interplanar basal entre as amostras modificadas com oligômero em diferentes razões: 13Al, 12Al+1La e 11Al+2La, sendo que a amostra 11Al+2La apresentou maior distância interplanar.

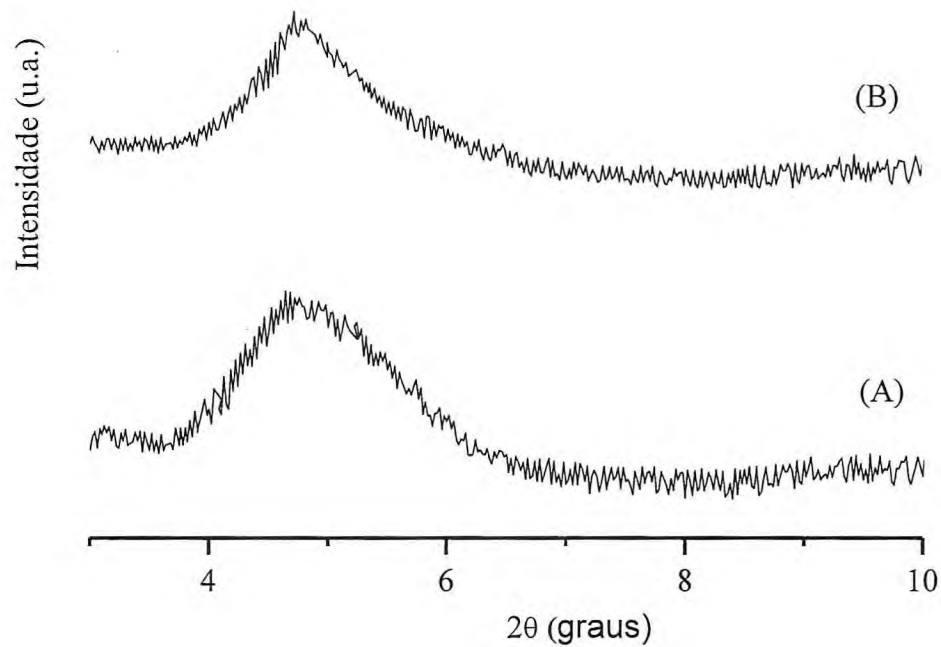
Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---



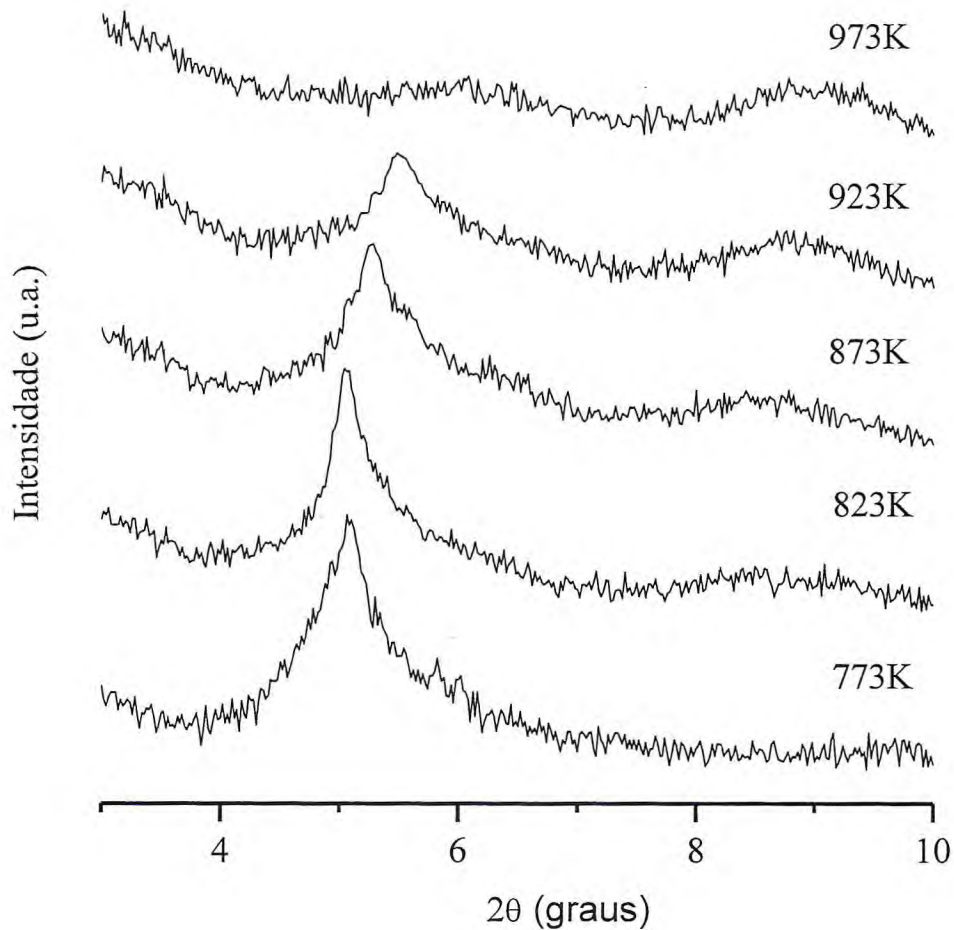
**FIGURA 16.** Difratogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita modificada com oligômero de Alumínio-Lantânio na razão 12Al+1La: não-calcinada (A) e calcinada (B).

Ocorreu uma maior expansão do espaçamento basal nas amostras de vermiculita modificadas com oligômero de alumínio dopados com lantânio nas razões (12Al+1La e 11Al+2La), devido ao maior raio iônico do Lantânio, que é de 117,2 pm em comparação com o do alumínio que é de 53,5 pm, sendo assim formado um policátion com características estéricas maiores.



**FIGURA 17.** Difratogramas ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5405$ ) das amostras de vermiculita modificada com oligômero de Alumínio-Lantânio razão 11Al+2La: não-calcinada (A) e calcinada (B).

Os difratogramas na Figura 18 são referentes ao estudo do efeito da temperatura na estabilidade térmica da vermiculita modificada com oligômero de alumínio acompanhado por DRX, onde se pode observar que a estrutura manteve-se estável até 873K e que em aproximadamente em 923K iniciou-se o colapso da estrutura, sendo confirmado em 973K, onde o pico em  $4,96^\circ 2\theta$  não é mais ser observado.

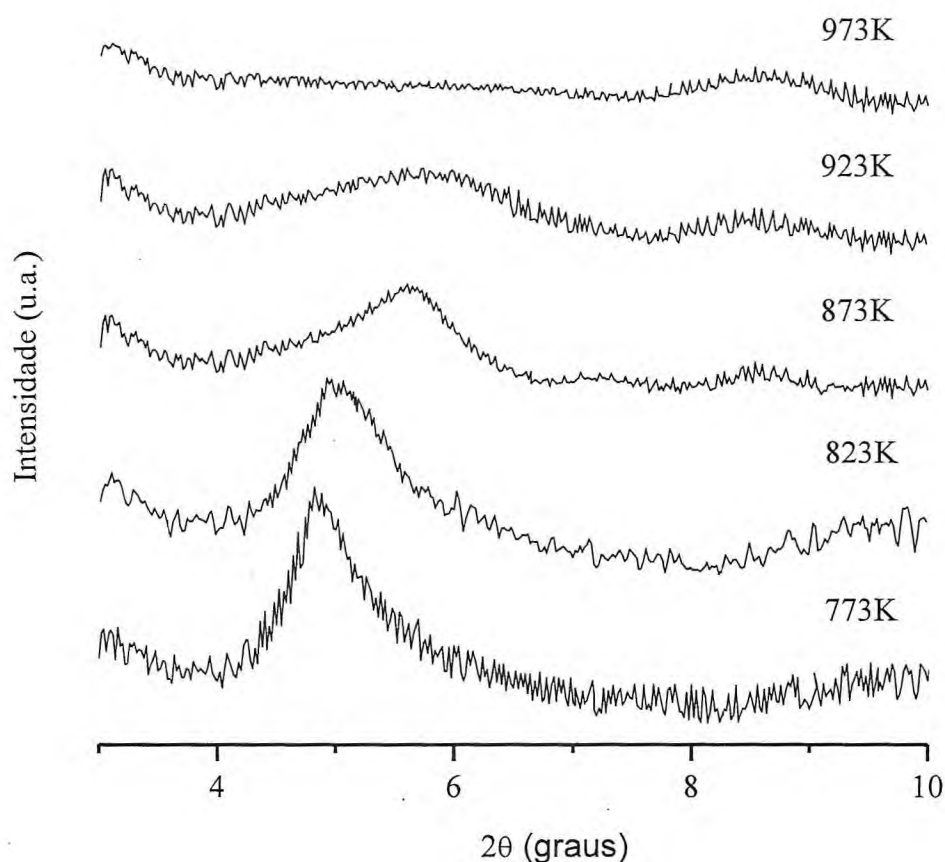


**FIGURA 18.** Difratomogramas ( $\lambda_{Cu} = 1,5405$ ) da vermiculita mesoporosa obtida com oligômero  $Al_{13}$  em diferentes temperaturas.

Observa-se na Figura 19 difratogramas referentes ao estudo da estabilidade térmica da vermiculita modificada com oligômero alumínio-lantânio na razão  $12Al+1La$ , onde se observa que a estrutura manteve-se estável a 823K e que a partir 873K podendo-se observar amorfização estrutural em 973K onde o pico em  $5,16^\circ 2\theta$  não pode ser observado.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

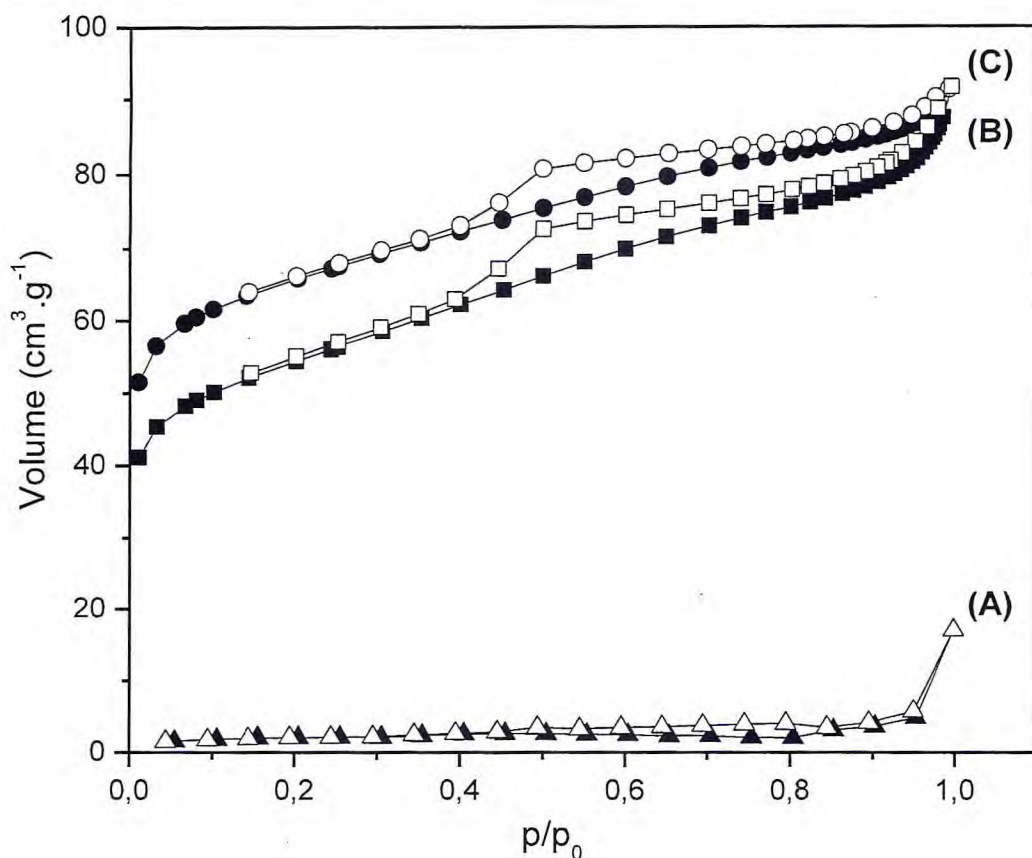


**FIGURA 19.** Difratogramas ( $\lambda_{Cu} = 1,5405$ ) da vermiculita mesoporosa obtida com oligômero na proporção 12Al/1La.

#### 6.1.4. ANÁLISE DE B.E.T. (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO / DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO)

A Figura 20 mostra as isotermas experimentais para a adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. Como pode ser observado na isoterma (A), que se trata de uma isoterma do tipo IV, típico de adsorvente mesoporoso.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono



**FIGURA 20.** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K das amostras: (A) Vermiculita natural (VERM), (B) Vermiculita modificada oligômero de Alumínio-Lantânio ( $12Al+1La$ ) e (C) Vermiculita modificada oligômero de Alumínio ( $Al_{13}$ ).

A curva de adsorção (Figura 20) assemelha-se à curva de dessorção (isoterma A), não sendo observado o fenômeno de histerese. Como a histerese deve-se a condensação capilar de materiais, principalmente mesoporosos, a amostra VERM não é um material com grandes tamanhos de poros, e antes dos tratamentos apresentou área superficial específica, volume total de microporos e diâmetros de poro consideravelmente baixos (Tabela 13).

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

A isoterma (B) da amostra Al,La-PILV-1 (Figura 20) e de distribuição de poros por dessorção BJH (Figura 21), referente ao procedimento visando o aumento da acidez e do diâmetro de poro através da intercalação com sal de alumínio dopado com lantânio, resultou em aumento significativo dos parâmetros texturais (Tabela 12), em comparação com os observados na amostra natural sem nenhum tratamento químico.

**TABELA 12.** Avaliação das características texturais por adsorção de nitrogênio obtida para diferentes amostras de vermiculita.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{LANGMUIR}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\mu}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
VERM	6,1	7,8	0,03	1,73
Al,La-PILV-1	178,4	264,1	81,6	3,85
Al-PILV-1	211,6	310,0	120,8	3,75

O valor de diâmetro de poro observado para a amostra Al,La-PILV-1 (Tabela 13), pode ser considerado uma evidência da real existência de Lantânio nos pilares dessa amostra, pois este cátion possui raio iônico significativamente maior que o do Alumínio, resultando em valor de diâmetro de poros maior em *c.a.* 3%. Apesar da evidência de existência de Lantânio na estrutura do pilar, devido à pequena diferença, parece não ter ocorrido a formação de uma estrutura oligomérica precursora do pilar tendo o Lantânio como elemento central, uma vez que em estruturas do tipo Keggin, o elemento central possui simetria tetraédrica em coordenação com íons oxigênio e hidroxilas. Devido ao raio iônico do Lantânio passa a ocorrer esta limitação, ou seja, o oligômero dopado com Lantânio não poderia apresentar tal característica, não proporcionando a formação de uma estrutura intercalante bem maior, conforme era esperada.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

Mesmo assim, os resultados confirmam tratar-se de estruturas organizadas e essencialmente mesoporosas.

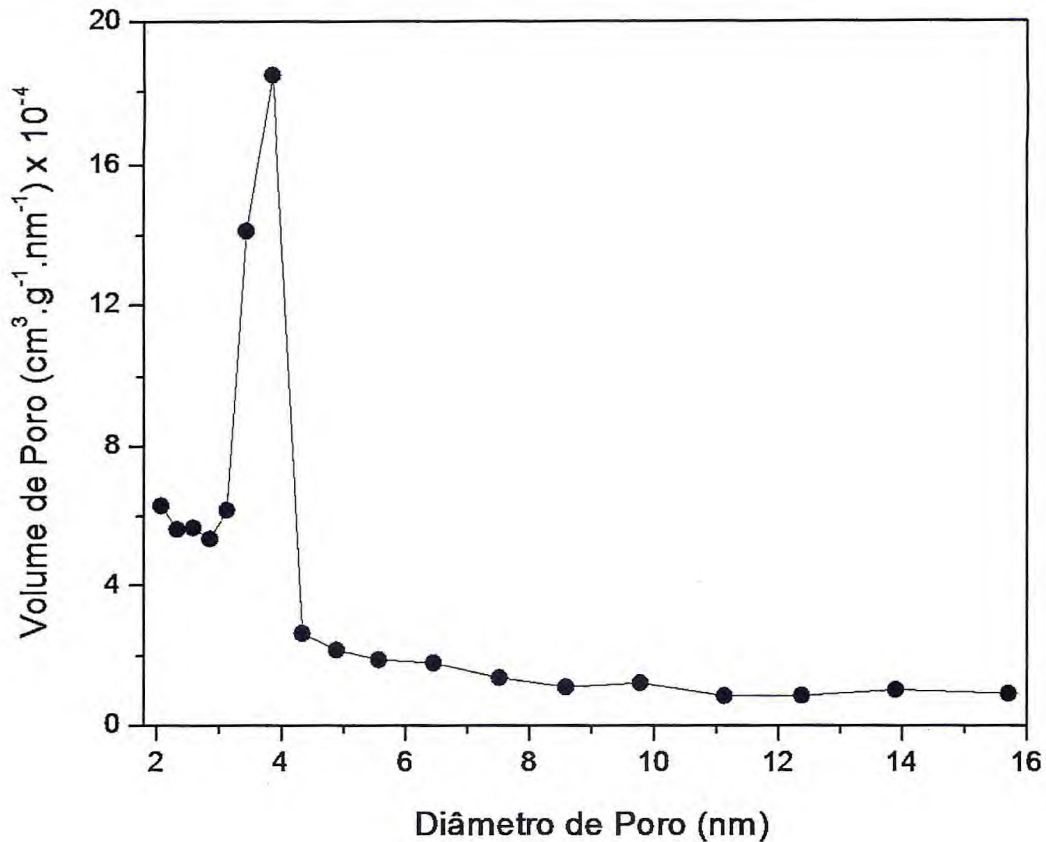
O valor de diâmetro de poro  $D_p = 3,75$  nm obtido para a amostra modificada somente com sal de alumínio, apresenta uma relação com o valor obtido a partir da dopagem com lantânio, que reflete claramente as diferentes simetrias entre hidróxido de alumínio e hidróxido de lantânio. Há evidências de que devido ao consideravelmente maior raio iônico e a tendência à formação de estruturas com maior índice e coordenação, o lantânio assumiria posição de átomo central do oligômero em simetria octaédrica, e não tetraédrica, como tem sido relatado para o alumínio.

Observa-se também na Figura 19 uma curva de isoterma (C) de adsorção/dessorção de  $N_2$ , que segundo Sing et al. [43] pode ser classificada como do tipo IV que apresenta histerese, que é associada à condensação capilar nos mesoporos. A parte inicial da isoterma do Tipo IV é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, pois segue a mesma tendência que a parte correspondente de uma isoterma do tipo II. Isotermas do tipo IV são observadas em muitos adsorventes industriais mesoporosos.

A amostra (Al-PILV-1) apresentou área superficial específica ( $S_{BET}$ ) com valor de  $211,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Observa-se na Figura 20, a curva BJH de dessorção da vermiculita (Al-PILV-1), onde se evidencia uma homogeneidade de distribuição de mesoporos.



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

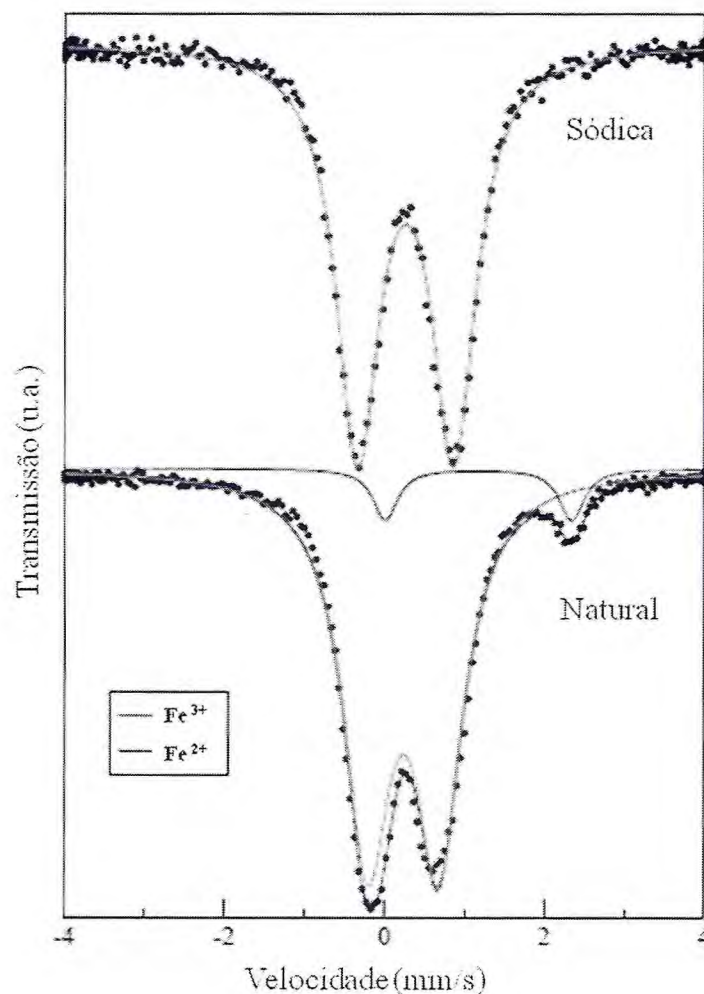


**FIGURA 21.** Distribuição de diâmetro de poro da vermiculita pilarizada com Alumínio (Al-PILV-1) (—○—) e com Alumínio-Lantânio (Al,La-PILV-1) (—●—).

Os diferentes valores observados de área superficial BET e de distribuição de poros observados (Figuras 20 e 21) entre as amostras Al-PILV-1 e a obtida a partir da dopagem com lantânio (Al,La-PILV-1), possivelmente são devido ao tamanho do oligômero, pois na amostra dopada com lantânio, o oligômero possui diâmetro médio maior, enquanto que a amostra sem Lantânio apresentou uma distribuição de poros um pouco mais regular.

## 6.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

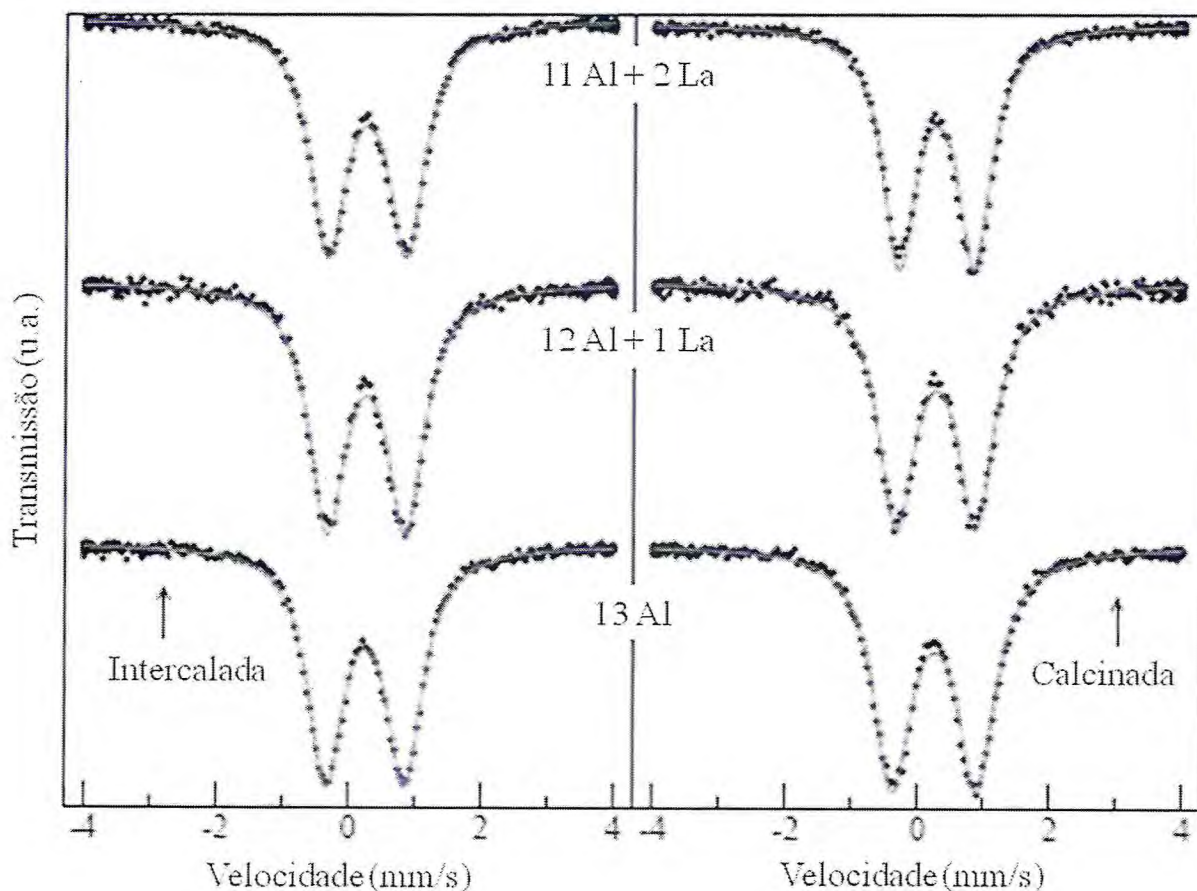
Os resultados (parâmetros hiperfinos) obtidos através do ajuste dos espectros Mössbauer são apresentados na Tabela 14. Os espectros Mössbauer foram obtidos a partir de amostras na forma de pó da argila natural, sódica, intercalada e pilarizada com Alumínio e Alumínio-Lantânio. Todos mostram a presença de ferro no estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$ , e foi observado (Figura 22 e 23) também que apenas a amostra de vermiculita natural (VERM) apresentou  $\text{Fe}^{2+}$ .



**FIGURA 22.** Espectros Mössbauer das amostras de vermiculita natural e sódica.

Os espectros Mössbauer obtidos (Figuras 22 e 23) podem elucidar questionamentos de como o ferro pode afetar a estabilidade térmica do material obtido e de como possivelmente o ferro interage com os pilares da amostra pilarizada com oligômero somente de Alumínio (13Al) e com oligômero de Alumínio-Lantânio (12 Al+1 La e 11Al+2 La).

A Tabela 13 mostra os parâmetros hiperfinos, onde se pode comprovar a inexistência de  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras de vermiculita diferentes da natural, o que pode ter sido causado pelo tratamento químico realizado nessas amostras.



**FIGURA 23.** Espectros Mössbauer das amostras de vermiculita intercalada e Calcinadas.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

As amostras calcinadas (pilarizadas) com oligômero do tipo 13Al, 12Al+1La e 11Al+2La, mostraram valores de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) consideravelmente diferentes \*(1,28; 1,21 e 1,14 mm. s<sup>-1</sup>), respectivamente, esse valores decrescentes podem estar relacionados com o aumento na organização do sítio octaédrico do ferro.

**TABELA 13.** Parâmetros hiperfinos da Vermiculita em diferentes etapas.

Amostra	Sítio	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )
Natural	Fe <sup>3+</sup>	0,34	0,89	0,71
	Fe <sup>2+</sup>	1,28	2,33	0,37
Sódica	Fe <sup>3+</sup>	0,37	1,20	0,65
Intercalada				
(13 Al)	Fe <sup>3+</sup>	0,37	1,19	0,65
(12 Al + 1 La)	Fe <sup>3+</sup>	0,38	1,18	0,66
(11 Al + 2 La)	Fe <sup>3+</sup>	0,38	1,18	0,67
Pilarizada				
(13 Al)	Fe <sup>3+</sup>	0,37	1,28*	0,70
(12 Al + 1 La)	Fe <sup>3+</sup>	0,38	1,21*	0,67
(11 Al + 2 La)	Fe <sup>3+</sup>	0,37	1,14*	0,61

$\delta$ : deslocamento isomérico (medido em relação ao  $\alpha$ -Fe)

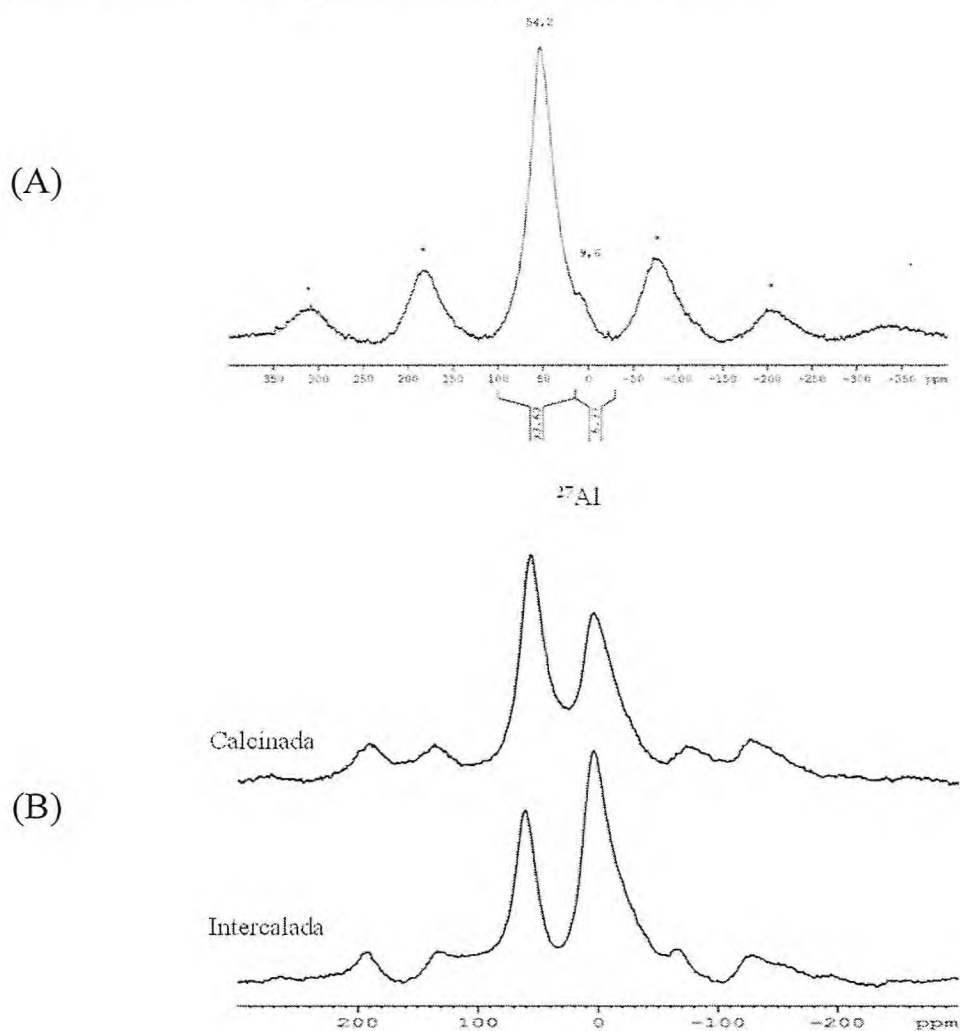
$\Delta E_Q$ : desdobramento quadrupolar

$\Gamma$ : largura de linha

Segundo Carriazo et al. [93], podem ocorrer pequenas variações nos parâmetros  $\delta$  e  $\Delta E_Q$ , especialmente se considerar que o ambiente químico do Fe<sup>3+</sup> na estrutura do mineral pode variar ligeiramente, e que podem ocorrer distorções na geometria dos sítios de Fe<sup>3+</sup> devido à perda de água ou de grupos OH na etapa de calcinação.

### 6.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO – $^{27}\text{Al}$

Observa-se na Figura 24 (espectro 24A), a amostra “in natura” da vermiculita precursora, o pico em  $\delta = 54,2$  ppm referente ao alumínio tetracoordenado e em  $\delta = 9,6$  ppm alumínio hexacoordenado.



**FIGURA 24.** Espectro de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$ : (A) vermiculita de partida; (B) vermiculita intercalada e calcinada.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

A Tabela 14 mostra os valores de deslocamento químico ( $\delta$ ) em ppm para as amostras de vermiculita modificadas somente com oligômero de alumínio (Figura 24, espectro 24B).

**TABELA 14.** Resultados de deslocamentos químicos e áreas obtidos nos espectros de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  das amostras enviadas.

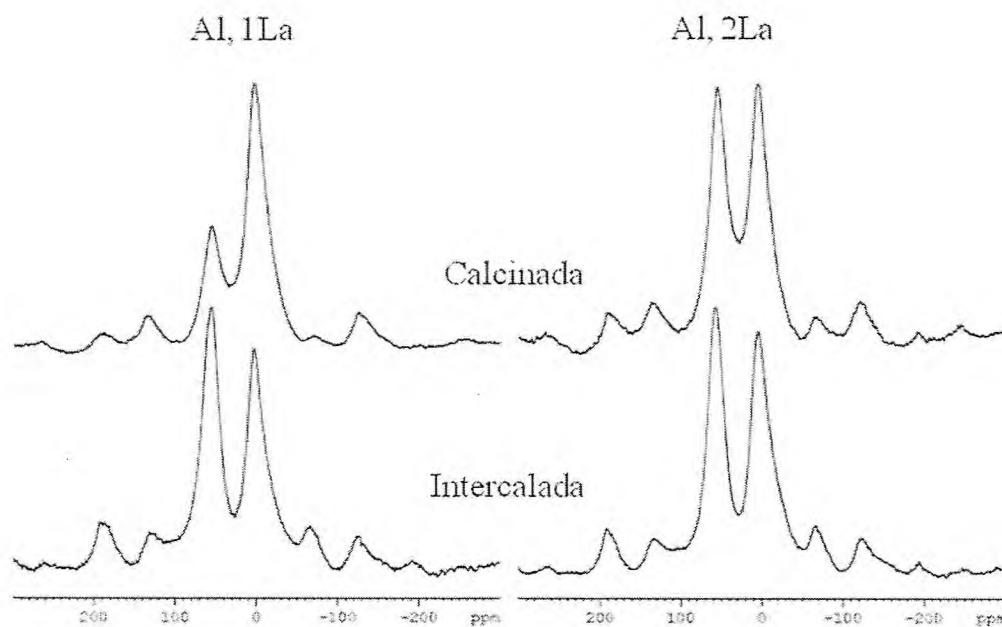
Amostra	( $\delta$ , ppm)	Assinalamento	Área relativa (%)
VERM	9,6	$\text{Al}^{\text{VI}}$	6,4
	54,2	$\text{Al}^{\text{IV}}$	93,6
AlPILC-0	1,6	$\text{Al}^{\text{VI}}$	66,0
	59,8	$\text{Al}^{\text{IV}}$	34,0
AlPILC-1	4,4	$\text{Al}^{\text{VI}}$	48,4
	55,4	$\text{Al}^{\text{IV}}$	51,6
Al <sub>1</sub> LaPILC-0	3,0	$\text{Al}^{\text{VI}}$	44,8
	55,9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	55,2
Al <sub>1</sub> LaPILC-1	3,7	$\text{Al}^{\text{VI}}$	71,7
	56,0	$\text{Al}^{\text{IV}}$	28,3
Al <sub>1</sub> 2LaPILC-0	5,3	$\text{Al}^{\text{VI}}$	49,4
	58,8	$\text{Al}^{\text{IV}}$	50,6
Al <sub>1</sub> 2LaPILC-1	5,3	$\text{Al}^{\text{VI}}$	51,7
	57,9	$\text{Al}^{\text{IV}}$	48,3

Observa-se (Tabela 15) que a vermiculita de partida apresentou predominância de Al tetraédricos, e um pequeno sinal na região de Al octaédrico.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

A intercalação com o complexo de Al causou aumento da intensidade do sinal de Al octaédrico, como esperado. A calcinação acarretou em uma discreta diminuição na intensidade desse sinal, devido à perda de hidroxilas e águas de coordenação, com geração de sítios de Al tetraédrico.

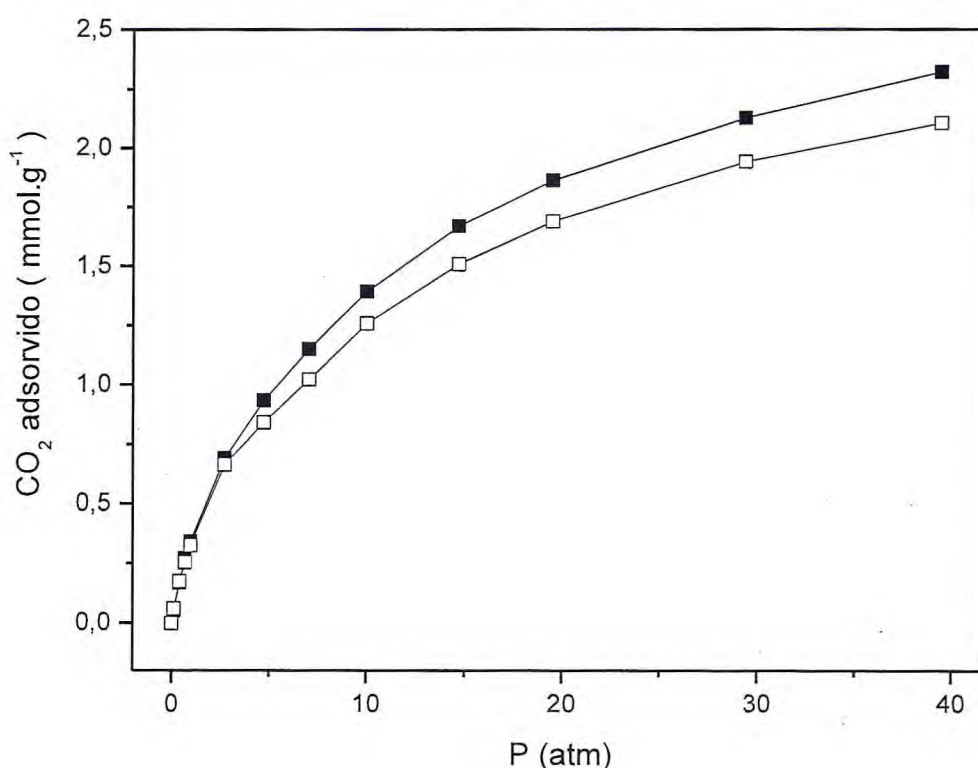
A intercalação com complexo de Al e La, também causou aumento do sinal de Al octaédrico (Figura 25). Entretanto, de forma surpreendente, tanto com 1La quanto com 2La a calcinação provocou diminuição na intensidade dos sítios de Al tetraédricos. Este resultado foi mais evidente na composição contendo Al, La, porém também foi observado na composição Al, 2La.



**FIGURA 25.** Espectros de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  das argilas após intercalação e calcinação.

#### 6.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA O DIÓXIDO DE CARBONO

Com base nos resultados de isotermas de adsorção de  $N_2$  (Figura 20), onde se evidenciou que a amostra Al-PILV-1 apresentou maior área superficial específica em comparação com a amostra Al, La-PILV-1, que é coerente com a maior capacidade de adsorção de  $CO_2$  da mesma, conforme Figura 26.



**FIGURA 26.** Isotermas de dióxido de carbono adsorvido por grama de vermiculita modificada a 303K: Al-PILV-1 (—■—) e Al,La-PILV-1 (—□—).

Segundo Brown et al. [150] alguns compostos com ligações múltiplas podem comporta-se como ácido de Lewis, como por exemplo, o dióxido de carbono. Ambas as amostras também possuem acidez considerável, não sendo assim uma propriedade determinante da capacidade de adsorção de dióxido de carbono.



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

Segundo Somy et al. [151], o fenômeno de adsorção gasosa, é um eficiente processo que pode ser utilizado para diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, sendo esta informação relevante, pois a partir dos resultados de adsorção de dióxido de carbono observados na tabela 16, pode-se comprovar que ambas amostras tiveram resultados significativos diante dos relatados na literatura.

Sendo o material adsorvente em questão de natureza hidrofóbica, e que de acordo com Pires et al. [84], considera-se assim este fato significativamente vantajoso em situações de trabalho na qual se tenha presente vapor de água.

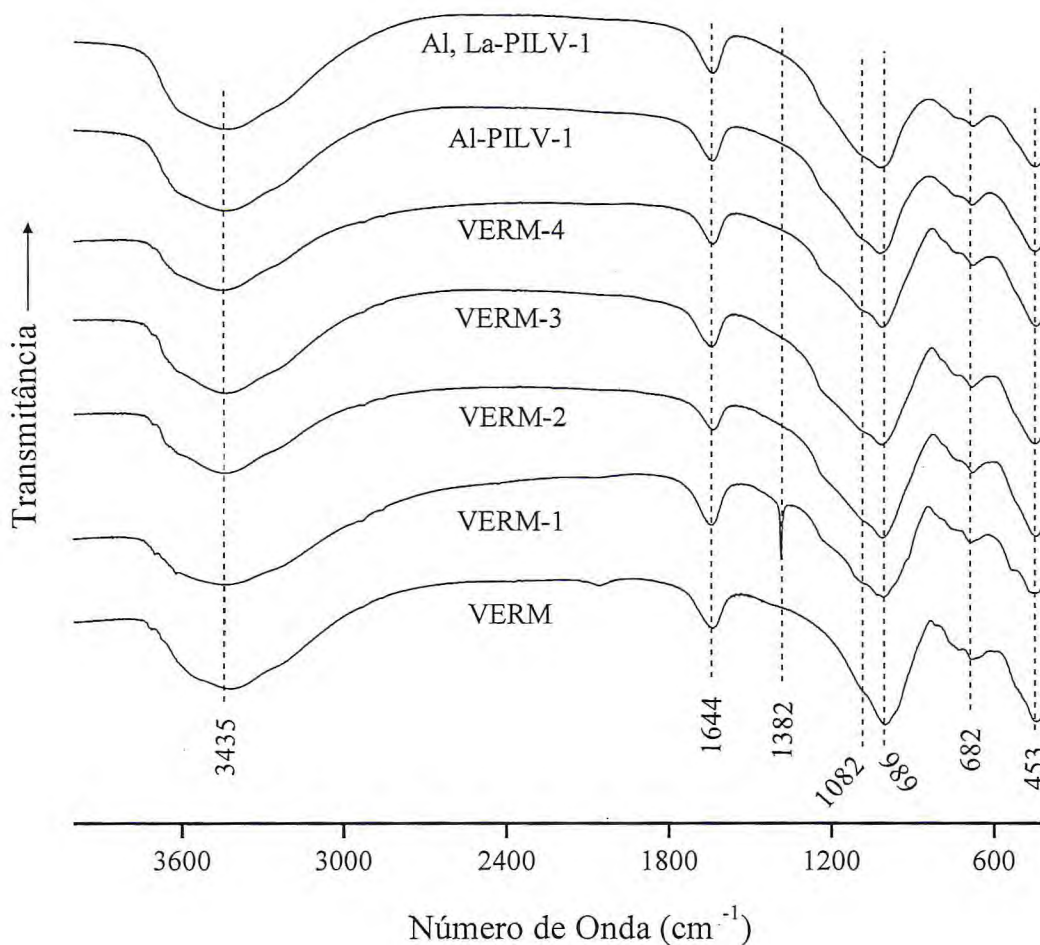
**TABELA 15.** Volume de dióxido de carbono adsorvido nas amostras de Vermiculita pilarizada.

Amostras	CO <sub>2</sub> adsorvido (mmol.g <sup>-1</sup> )
Al,La-PILV-1	2,11
Al-PILV-1	2,32

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

## 6.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

Os espectros de infravermelho da amostra de vermiculita natural e das modificadas apresentaram padrões semelhantes. Pode-se observar na Figura 27 bandas em  $453\text{ cm}^{-1}$ ,  $682\text{ cm}^{-1}$  e  $989\text{ cm}^{-1}$  referentes a Si–O, Al–O e vibrações Si–O respectivamente.



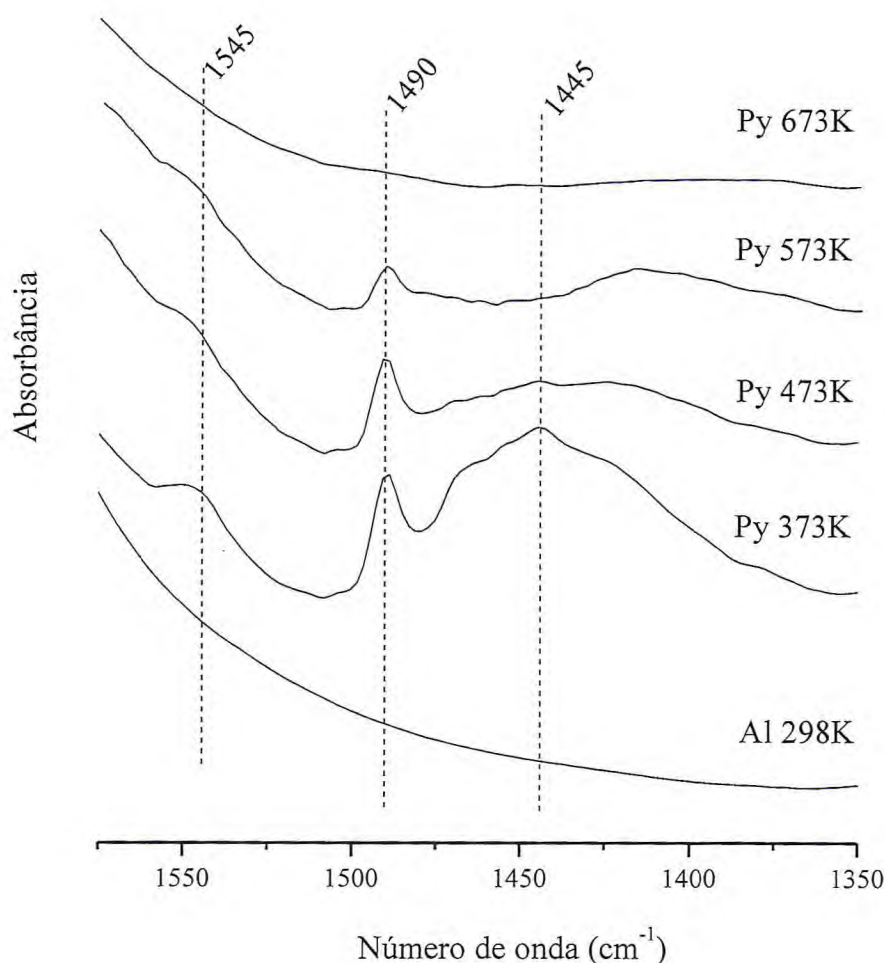
**FIGURA 27.** Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da vermiculita em diferentes etapas.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

Observa-se no espectro da amostra VERM-1 (Figura 27), uma banda em  $1382\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente referente a interações H---OH [57]. As bandas em  $1644\text{ cm}^{-1}$  e  $3435\text{ cm}^{-1}$  são referentes à hidratação H-O-H e vibrações -OH.

## 6.6. ESTUDO DA ACIDEZ

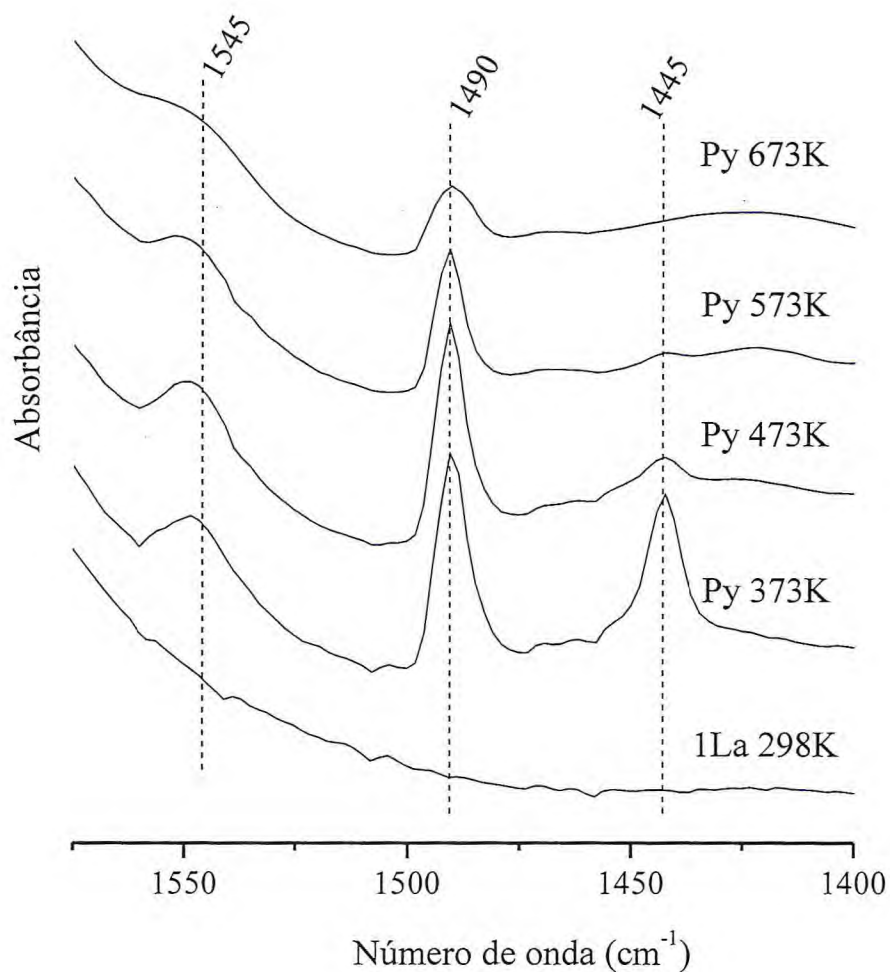
Conforme Pálkova [40], Nunes et al. [152], a superfície ácida em materiais argilosos pilarizados está intimamente relacionada com a presença de grupos SiOH ou AlOH em sua composição (Figura 28, 29 e 30).



**FIGURA 28.** Espectros de (FT-IR) da piridina adsorvida na vermiculita pilarizada com oligômero de Alumínio (13Al) em diferentes temperaturas.

Segundo Chmielarz et al. [153], frequentemente a piridina tem sido utilizada como molécula sonda no estudo de sítios ácidos em materiais porosos

As Figuras 28, 29 e 30 mostram espectros de piridina adsorvida em amostras de vermiculita modificada com oligômero nas razões 13Al/0La, 12Al/1La e 11Al/2La em diferentes temperaturas: 373K, 473K, 573K e 673K. As regiões de estiramento nos espectros de  $1580-1550\text{ cm}^{-1}$  e de  $1455-1440\text{ cm}^{-1}$  em ambos são características de sítios de Bronsted e Lewis, respectivamente.



**FIGURA 29.** Espectros de (FT-IR) da piridina adsorvida na Vermiculita pilarizada com oligômero na razão 12Al+1La em diferentes temperaturas.

Segundo Gyftopoulou et al. [154] o caráter ácido das argilas pilarizadas deriva tanto dos sítios de Brønsted (doador de prótons) ou Lewis (receptor de par de elétrons). A acidez de Brønsted parece estar associada com a liberação de prótons durante a desidroxilação dos pilares e das lamelas de argila, enquanto a acidez de Lewis é atribuída aos óxidos metálicos dos pilares. A quantidade e a força de ambos os sítios ácidos estão intrinsecamente relacionados com os tipos de argilas e pilares.

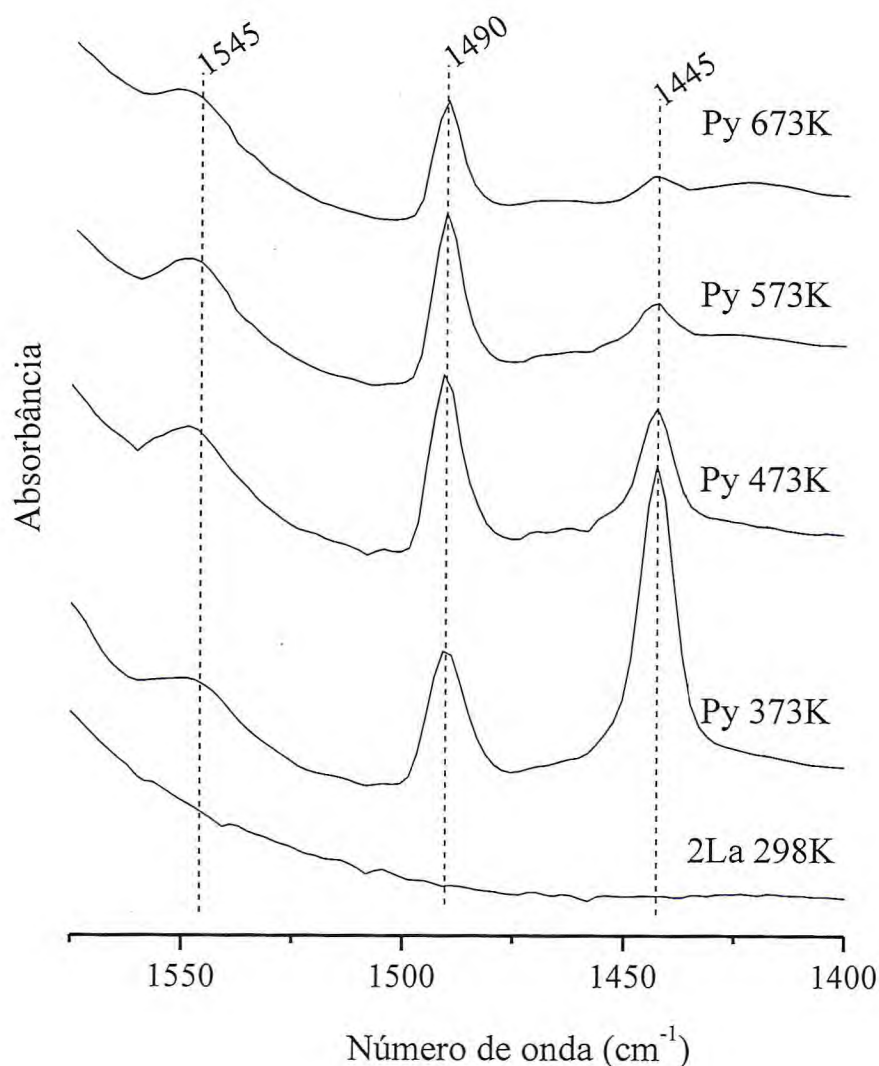


FIGURA 30. Espectros de (FT-IR) da piridina adsorvida na Vermiculita

pilarizada com oligômero na razão 11Al+2La em diferentes temperaturas.

Conforme Yazici [155] e Layman et al. [156] as bandas observadas em aproximadamente 1445 e 1545  $\text{cm}^{-1}$  (Figuras 28, 29 e 30) são referentes à interações da piridina adsorvida com sítios ácidos de Lewis (L-Py) e de Bronsted (B-Py), respectivamente.

Segundo del Rey-Perez-Cabalero [157] e Shimizu et al. [158] a banda observada em 1490  $\text{cm}^{-1}$  (Figuras 28, 29 e 30) é correspondente a interação da piridina com sítios ácidos de LPy+BPY.

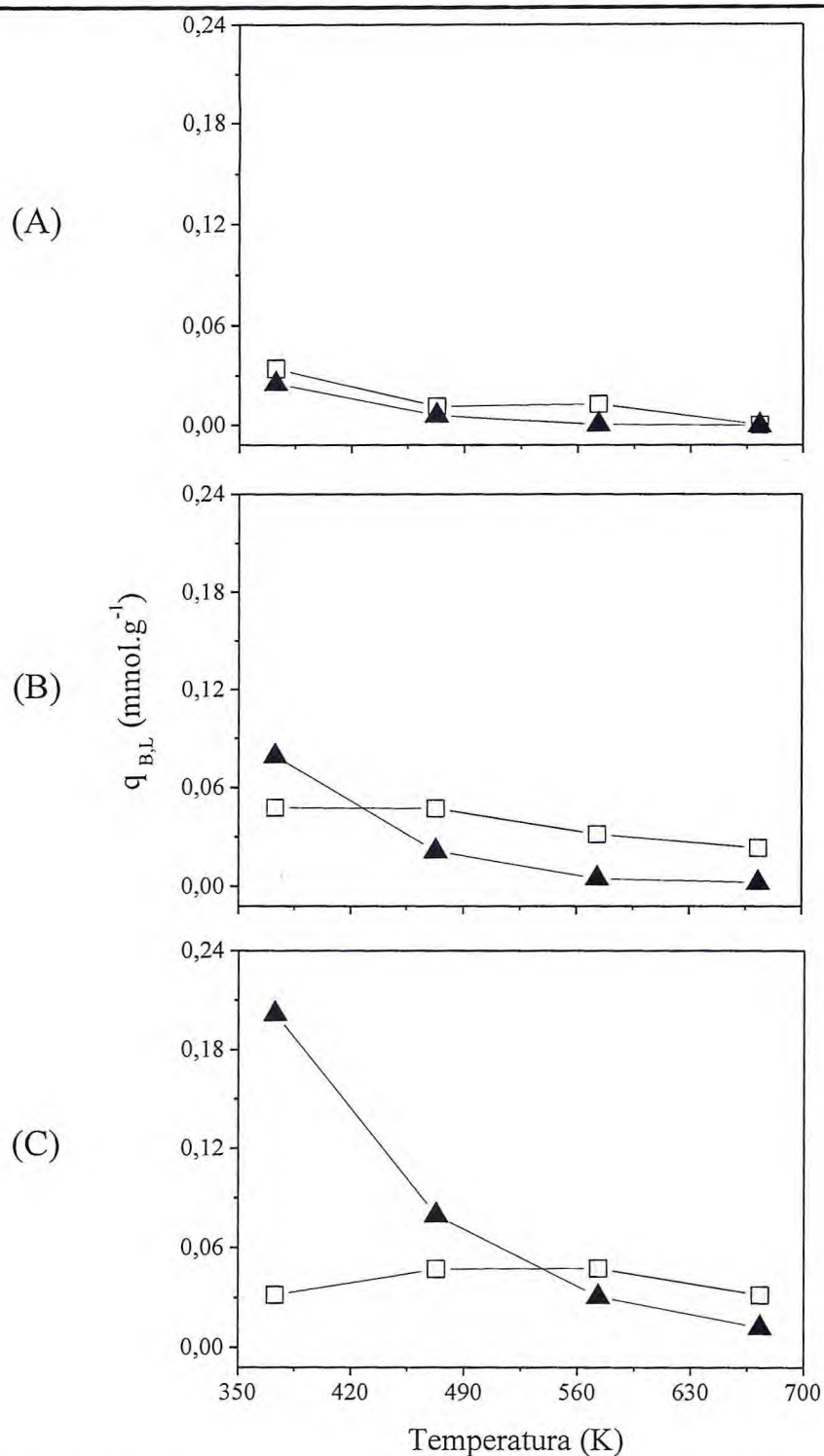
Na amostra Al,La-PILV-1 a banda observada em 1490  $\text{cm}^{-1}$  é referente à interação piridina com sítios de Bronsted e Lewis nos espectros da Figura 21 mostrou estabilidade térmica considerável até 573K.

Pode-se observar na Figura 29 que a amostra de vermiculita modificada com Alumínio-Lantânio (12Al+1La), apresentou maior acidez em ambos os sítios, Brönsted e Lewis respectivamente.

A amostra de vermiculita modificada com Alumínio-Lantânio (11Al+2La) (Figura 30) apresentou uma intensidade consideravelmente maior da banda relacionada ao sítio de Lewis em aproximadamente 1445  $\text{cm}^{-1}$  a uma temperatura de 373K.

A amostra de vermiculita modificada com oligômero de alumínio-lantânio 11Al+2La (Figura 30) apresentou acidez de Lewis consideravelmente maior e com maior estabilidade térmica.

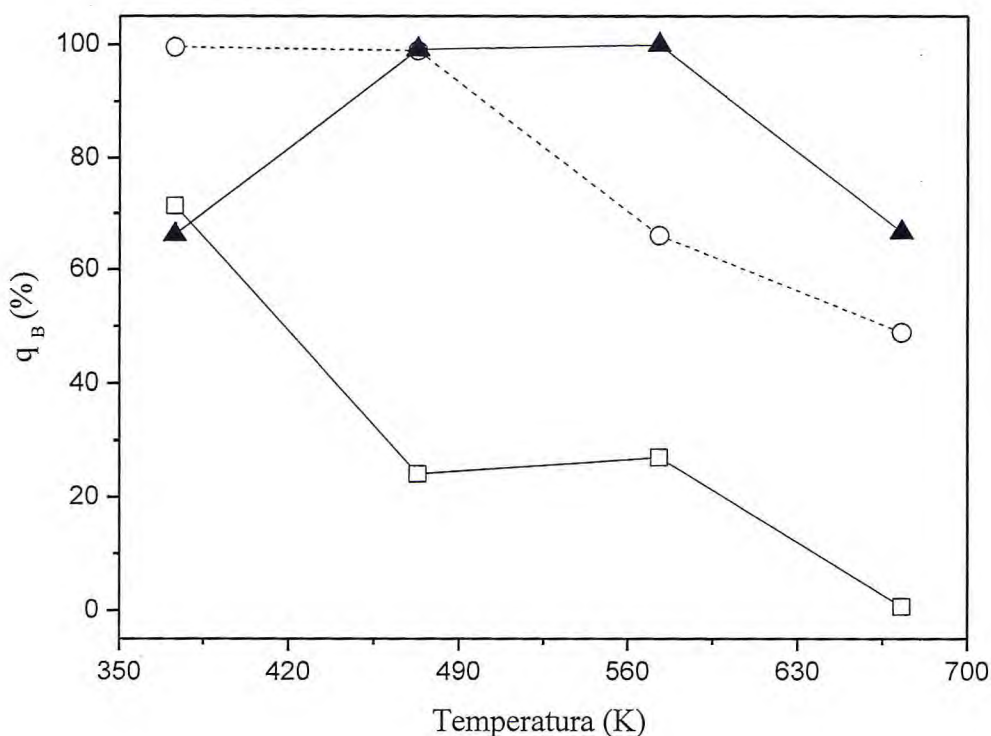
Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono



**FIGURA 31.** Gráfico  $q_{B,L}$ , (mmol.g<sup>-1</sup>) vs Temperatura (K) de quantificação dos sítios ácidos de Brønsted (—□—) e Lewis (—▲—) de amostra de vermiculita modificada com oligômero em diferentes razões Al / La: (A) 13Al + 0La ; (B) 12Al+1La e (C) 11Al+2La.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

A Figura 32 mostra a degradação térmica do sítio ácido de Brønsted referente à banda  $1545\text{cm}^{-1}$ , sendo possível observa-se que com o aumento gradativo da dopagem do oligômero de alumínio com lantânio (0La, 1La e 2La), evidencia-se um considerável aumento da acidez das amostras e da estabilidade térmica.



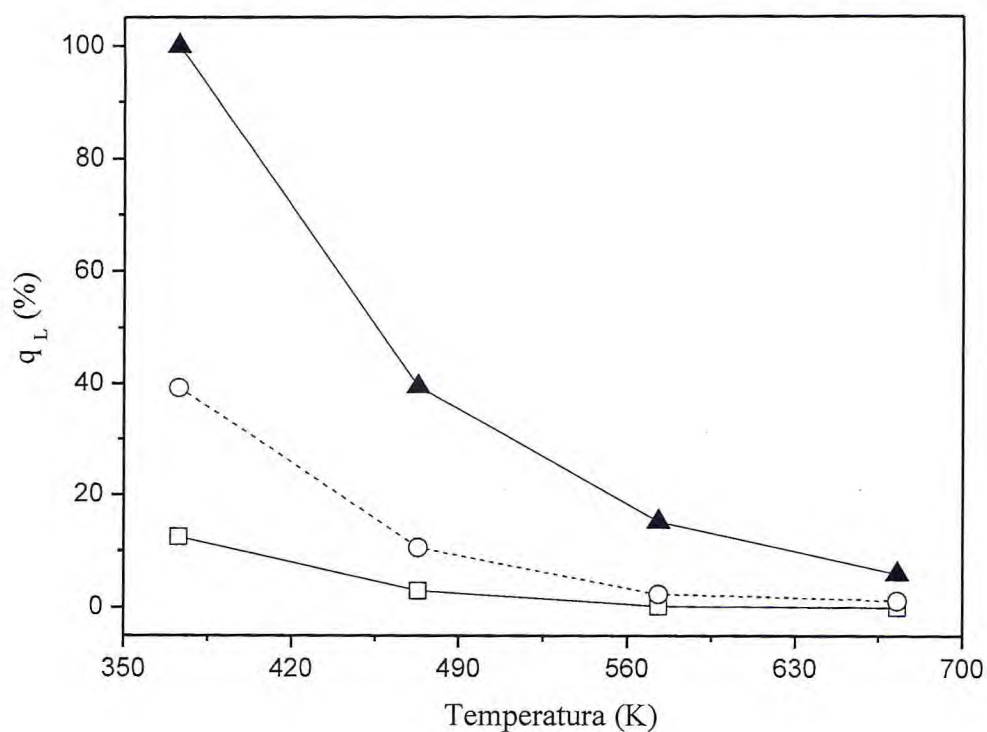
**FIGURA 32.**  $q_B$  (%) vs temperatura (K) da banda ( $1545\text{cm}^{-1}$ ) referente ao sítio ácido de Brønsted das amostras 13Al+0La (—□—), 12Al+1La (··○··) e 11Al+2La (—▲—).

A figura 33 mostra o sítio ácido de Lewis ( $1445\text{cm}^{-1}$ ) com um aumento gradual da acidez, mesmo este sendo menos intenso que o ocorrido com o sítio ácido de Brønsted, porém a sua degradação térmica mostrou-se bem



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

mais ordenada, o que pode ser um indicativo de uma maior homogeneidade da interação do sítio com a piridina.



**FIGURA 33.**  $q_B$  (%) vs temperatura (K) da banda ( $1445\text{cm}^{-1}$ ) referente ao sítio ácido de Lewis das amostras 13Al+0La ( —□— ), 12Al+1La ( ---○--- ) e 11Al+2La ( —▲— ).

## 7. CONCLUSÕES

O tratamento dado a Vermiculita antes da adição da solução oligomérica de pilarização traz e condiciona modificações necessárias para permitir a intercalação de policátions do tipo  $Al_{13}$ , obtendo-se como resultados dessas alterações uma redução da carga negativa total e sua conversão para uma forma homoiônica. Assim em uma perspectiva estrutural, homogeneamente favorável, podendo aumentar a cristalinidade do material, conferir-lhe maior estabilidade térmica.

Os resultados obtidos do estudo da estabilidade térmica acompanhada por difração de raios-x, confirmam que a vermiculita modificada com oligômero de Alumínio ( $13Al$ ) em comparação com a modificada com Alumínio-Lantânio ( $12Al+1La$ ), apresentou maior estabilidade a temperaturas mais elevadas.

Com base nos resultados das análises de características texturais, tais como a de BET a partir de isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e de distribuição de poros, pode-se concluir que a amostra VERM possui área superficial e diâmetro de poro extremamente baixo, portanto sem relevância para os propósitos desta pesquisa, e que a amostra Al-PILV-1 apresentou maior área superficial em relação à amostra Al,La-PILV-1, sendo que ambas possuem diâmetro de poro com valores próximos, confirmando assim a relevância de todo o processo de modificação química até a obtenção das amostras de argilas mesoporosas.

A partir dos resultados obtidos da avaliação da capacidade de adsorção de dióxido de carbono, pode-se afirmar que amostra de vermiculita

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

mesoporosa obtida com oligômero somente de Alumínio apresentou maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, o que possivelmente relaciona-se com sua maior área superficial e menor acidez de Lewis.

O estudo de acidez realizado com as amostras Al-PILV-1, Al,La-PILV-1 e Al<sub>2</sub>La-PILV-1, comprovaram que as amostras de vermiculita modificadas com oligômero de Alumínio dopado com Lantânio apresentaram maior acidez de Lewis a temperatura de 373K para amostra 11Al+2La e maior acidez de Brønsted a temperaturas superiores a 573K para todas as amostras, além de maior diâmetro de poro (amostra Al,La-PILV-1), evidenciando-se assim a relevância da dopagem com Lantânio, para aumento de ambas propriedades.

A partir dos resultados de espectroscopia Mössbauer, conclui-se que pode existir uma relação entre aumento da simetria do sítio octaédrico do ferro (Fe<sup>3+</sup>) e aumento da dopagem com lantânio, podendo-se inferir que quanto mais simétrico for o sítio octaédrico, maior será a acidez.

Com base nos resultados de RMN do estado sólido (<sup>27</sup>Al) obtidos, pode-se afirmar que na amostra de vermiculita natural (VERM) não existe valores consideráveis de alumínio hexacoordenado, predominando a existência de alumínio tetraacoordenado. Também pode-se concluir que nas amostras intercaladas e calcinadas foram observados valores consideráveis de alumínio hexacoordenado, sendo esses maiores ainda após a dopagem com lantânio do oligômero de alumínio, o que está condizente com o fato de que o oligômero possui mais Al octaédrico que tetraédrico, gerando assim uma argila modificada com quantidade relevante de Al hexacoordenado em sua estrutura.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

Conclui-se com base no estudo da acidez realizado que os sítios ácidos de Brønsted mostraram-se quantitativamente maiores e detentores de uma maior estabilidade térmica em praticamente todas as amostras de vermiculita modificadas, porém os sítios ácidos de Lewis demonstraram curvas de degradação similares, possivelmente devido a uma maior homogeneidade na interação com a molécula sonda (piridina) em todas as amostras modificadas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Zhang, D.; Zhou, C.-H.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S. e Yu, W.-H. *Synthesis of clay minerals*, Applied Clay Science, **2010**, In Press, Corrected Proof.
- [2]. Kampf, N. e Curi, N. *Argilominerais em Solos Brasileiros*, Tópicos em Ciência do Solo III, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, **2000**: p. 1-54.
- [3]. Önal, M. e Sarıkaya, Y. *Some physicochemical properties of a clay containing smectite and palygorskite*, Applied Clay Science, **2009**, 44(1-2): p. 161-165.
- [4]. Maqueda, C.; Perez-Rodriguez, J.L.; Subrt, J. e Murafa, N. *Study of ground and unground leached vermiculite*, Applied Clay Science, **2009**, 44(1-2): p. 178-184.
- [5]. Mohino, F.; Martin, A.B.; Salerno, P.; Bahamonde, A. e Mendioroz, S. *High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes*, Applied Clay Science, **2005**, 29(2): p. 125-136.
- [6]. Letaïef, S.; Casal, B.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M.A. e Ruiz-Hitzky, E. *Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation*, Applied Clay Science, **2003**, 22(6): p. 263-277.
- [7]. Jagtap, N. e Ramaswamy, V. *Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays*, Applied Clay Science, **2006**, 33(2): p. 89-98.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [8]. Tomul, F. e Balci, S. *Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation*, Applied Clay Science, **2009**, 43(1): p. 13-20.
- [9]. Manohar, D.M.; Noeline, B.F. e Anirudhan, T.S. *Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase*, Applied Clay Science, **2006**, 31: p. 194–206.
- [10]. Gray, M.L.; Champagne, K.J.; Fauth, D.; Baltrus, J.P. e Pennline, H. *Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide*, International Journal of Greenhouse Gas Control, **2008**, 2(1): p. 3-8.
- [11]. Xu, X.; Song, C.; Miller, B.G. e Scaroni, A.W. *Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous bimolecular basket $Q$  adsorbent*, Fuel Processing Technology, **2005**, 86: p. 1457– 1472.
- [12]. Zhang, J.; Webley, P.A. e Xiao, P. *Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas*, Energy Conversion and Management, **2008**, 49(2): p. 346-356.
- [13]. Russel, J.B. *Química Geral*, 2<sup>a</sup>. ed. Pearson Makron Books, **2004**, 1: p. 322-334.
- [14]. Shriver, D.F. e Atkins, P.W. *Química Inorgânica*, 3<sup>a</sup>. ed. Bookman, **2003**: p. 345-347.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [15]. Greenwood, N.N. e Earnshaw, A. *Chemistry of Elements*, Butterworth-Heinemann, 2<sup>a</sup> ed., Oxford, **1998**.
- [16]. Sampaio, J.A. *Bauxita - MSL Minerais S.A.*, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, **2002**: p. 1-8.
- [17]. Constantino, V.R.L.; Araki, K.; Silva, D.O. e de Oliveira, W. *Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático*, Química Nova, **2002**, 25(3): p. 490-498.
- [18]. Queiroz, C.A.S.; Ávila, D.M.; Abrão, A. e Muccillo, E.N.S. *Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza*, Cerâmica, **2001**, 47(301): p. 45-50.
- [19]. da Rocha, S.M.R. *Síntese e caracterização de precursores para catalisadores termicamente estáveis à base de lantanídeos pelo método sol-gel*, Tese de Doutorado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais, IPEN-Autarquia associada a Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, **2005**: p. 8-10.
- [20]. Nguyen-Thanh, D. e Bandoz, T.J. *Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures*, Microporous and Mesoporous Materials, **2006**, 92(1-3): p. 47-55.
- [21]. Pinto, M.L., Pires, J., Carvalho, A.P., de Carvalho, M.B. e Bordado, J.C. *Characterization of adsorbent materials supported on polyurethane foams*
-

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

*by nitrogen and toluene adsorption*, Microporous and Mesoporous Materials, **2005**, 80: p. 253–262.

[22]. Stein, A. *Sphere templating methods for periodic porous solids*, Microporous and Mesoporous Materials, **2001**, 44-45: p. 227-239.

[23]. Sakka, Y.; Tang, F.; Fudouzi, H. e Uchikoshi, T. *Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing*, Science and Technology of Advanced Materials, **2005**, 6(8): p. 915-920.

[24]. Zhao, X.S. *Novel porous materials for emerging applications*, Journal Materials Chemical, **2006**, 16: p. 623–625.

[25]. Zeng, H.C. *Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures*, Journal Materials Chemical, **2006**, 16: p. 649-662.

[26]. Yuan, Z.Y. e Su, B.L. *Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials*, Journal Materials Chemical, **2006**, 16: p. 663–677.

[27]. Chung, Y.W., Leu, I.C., Lee, J.H. e Hon, M.H. *Fabrication and characterization of photonic crystals from colloidal processes*, J. Cryst. Growth, **2005**, 275: p. 2389–e2394.

[28]. Chung, Y.-W.; Leu, I.-C.; Lee, J.-H. e Hon, M.-H. *Fabrication and characterization of core-shell photonic crystals via a dipping process*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2006**, 290(1-3): p. 256-262.



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [29]. Sakamoto, J.S. e Dunn, B. *Hierarchical battery electrodes based on inverted opal structures*, Journal Materials Chemical, **2002**, 12: p. 2859–2861.
- [30]. Vinu, A.; Mori, T. e Ariga, K. *New families of mesoporous materials*, Science and Technology of Advanced Materials, **2006**, 7(8): p. 753-771.
- [31]. Rodriguez, I., Atienzar, P., Ramiro-Manzano, F., Meseguer, F., Corma, A. e Garc'ya, H. *Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes: photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology*, Photon. Nanostruct.—Fundamentals Applicat, **2005**, 3: p. 148–154.
- [32]. Lee, K.T., Lytle, J.C., Ergang, N.S., Oh, S.M. e Stein, A. *Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium secondary batteries*, Adv. Funct. Mater., **2005**, 15: p. 547–556.
- [33]. Ferreira, O.P. e Alves, O.L. *Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental*, Química Nova, **2007**, 30(2): p. 464-467.
- [34]. Guimarães, I.S. *Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB, **2006**: p. 6-14.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- [35]. Parida, K.M. e Dash, S.K. *Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on spherical Fe-MCM-41 and its application for oxidation of adamantane*, Journal of Hazardous Materials, **2010**, In Press, Corrected Proof.
- [36]. Northcott, K.A.; Miyakawa, K.; Oshima, S.; Komatsu, Y.; Perera, J.M. e Stevens, G.W. *The adsorption of divalent metal cations on mesoporous silicate MCM-41*, Chemical Engineering Journal, **2010**, 157(1): p. 25-28.
- [37]. Tchinda, A.J.; Ngameni, E. e Walcarius, A. *Thiol-functionalized porous clay heterostructures (PCHs) deposited as thin films on carbon electrode: Towards mercury(II) sensing*, Sensors and Actuators B: Chemical, **2007**, 121(1): p. 113-123.
- [38]. Logar, N.Z. e Kaučič, V. *Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment*, Acta Chim. Slov, **2006**, 53: p. 117-135.
- [39]. Silva, M.L.P. *Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN: Natal, **2009**.
- [40]. Pálková, H.; Madejová, J.; Zimowska, M. e Serwicka, E.M. *Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution*, Microporous and Mesoporous Materials, **2010**, 127(3): p. 237-244.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [41]. Weitkamp, J. *Zeolites and catalysis*, Solid State Ionics, **2000**, 131(1-2): p. 175-188.
- [42]. Noyan, H.; Önal, M. e Sarlkaya, Y. *The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite*, Food Chemistry, **2007**, 105(1): p. 156-163.
- [43]. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J. e Siemieniewska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)*, International union of pure and applied chemistry, **1985**, 57(4): p. 603-619.
- [44]. Sen, T.; Tiddy, G.J.T.; Casci, J.L. e Anderson, M.W. *Meso-cellular silica foams, macro-cellular silica foams and mesoporous solids: a study of emulsion-mediated synthesis*, Microporous and Mesoporous Materials, **2005**, 78(2-3): p. 255-263.
- [45]. Ahmaruzzaman, M. *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review*, Advances in Colloid and Interface Science, **2008**, 143(1-2): p. 48-67.
- [46]. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R. e Ahmad, A. *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review*, Journal of Hazardous Materials **2010**, 177: p. 70-80.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [47].dos Santos, C.P.F.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F. e Sobrinho, E.V. *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução*, Cerâmica, **2002**, 48 (308): p. 178-182.
- [48].Guerra, S.R. *Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, **2006**: p. 5-7.
- [49].Neumann, M.G.; Gessner, F.; Cione, A.P.P.; Sartori, R.A. e Cavalheiro, C.C.S. *Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa*, Química Nova, **2000**, 23(6): p. 818-824.
- [50].Temuujin, J.; Okada, K. e MacKenzie, K.J.D. *Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching*, Applied Clay Science, **2003**, 22(4): p. 187-195.
- [51].Anderson, R.L.; Ratcliffe, I.; Greenwell, H.C.; Williams, P.A.; Cliffe, S. e Coveney, P.V. *Clay swelling -- A challenge in the oilfield*, Earth-Science Reviews, **2010**, 98(3-4): p. 201-216.
- [52].Okada, K.; Arimitsu, N.; Kameshima, Y.; Nakajima, A. e MacKenzie, K.J.D. *Solid acidity of 2 : 1 type clay minerals activated by selective leaching*, Applied Clay Science, **2006**, 31(3-4): p. 185-193.
- [53].Wanderley, A.F. *Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química,

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, **2009**: p. 20-22.

- [54]. Ugarte, J.F.O., Sampaio, J.A. e França, S.C.A. *Materiais Industriais - Vermiculita - Cap. 32*, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, **2005**, Rio de Janeiro p. 667-694.
- [55]. Aguiar, M.R.M.P. e Novaes, A.C. *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.*, Química Nova, **2002**, 25(6B): p. 1145-1154.
- [56]. Brindley, G.W. e Brow, G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification Mineralogical Society*, Vol. 30, **1984**.
- [57]. Zhang, K.; Xu, J.; Wang, K.Y.; Cheng, L.; Wang, J. e Liu, B. *Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification*, Polymer Degradation and Stability, **2009**, 94(12): p. 2121-2127.
- [58]. Gomes, E.V.D.; Visconte, L.L.Y. e Pacheco, E.B.A.V. *Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio*, Cerâmica, **2010**, 56: p. 44-48.
- [59]. de Aguiar, M.R.M.P. e Novaes, A.C. *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*, Química Nova, **2002**, 25(6B): p. 1145-1154.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- 
- [60].Vieira, E.V. *Caracterização e processamento de vermiculitas para fluídos de perfuração de petróleo*, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia - Rio de Janeiro - Brasil, **2004**: p. 62-79.
- [61].<http://www.ubmmpl.com.br/empresampl.html> em 20 de setembro de 2010.
- [62].Muñoz, L.S. e Castelló, J.B.C. *Materias Primas y Aditivos Cerámicos*, 1a., Enciclopedia Cerámica, Vol. 2 **2003**: Ed. Editora Faenza Ibérica S.I.
- [63].Hu, Q.; Xu, Z.; Qiao, S.; Haghseresht, F.; Wilson, M. e Lu, G.Q. *A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays*, Journal of Colloid and Interface Science, **2007**, 308(1): p. 191-199.
- [64].Klopprogge, J.T.; Duong, L.V. e Frost, R.L. *A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels*, Environmental Geology, **2005**.
- [65].Monte, M.B.M.; França, S.C.A.; Ugarte, J.F.O. e Graciano, F.P.R. *Comparação estática do fator de expansão de concentrados de vermiculita*, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia, Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais - SDPM, Coordenação de Inovação Tecnológica – CTEC, Comunicação Técnica elaborada para o Anais de Evento XXENTMME/2004, Florianópolis-SC, **2004**, 1: p. 201 - 208.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [66].Martins, J., Machado, L. C. R., Marcos, C. e Zacarias, C.M. *Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras*. in *VI Southern Hemisphere Meeting On Mineral Technology*. 2001. Rio de Janeiro.
- [67].Cristiano, D.V.; Campos, A.M. e Molina, R. *Charge Reduction in a Vermiculite by Acid and Hydrothermal Methods: A Comparative Study*, J. Phys. Chem. B, **2005**, 109(40): p. 19026-19033.
- [68].Suvorov, S.A. e Skurikhin, V.V. *Vermiculite - A promising material for high-temperature heat insulators*, Refractories and Industrial Ceramics, **2003**, 44(3): p. 186-193.
- [69].Campos, A.; Gagea, B.; Moreno, S.; Jacobs, P. e Molina, R. *Decane hydroconversion with Al-Zr, Al-Hf, Al-Ce-pillared vermiculites*, Applied Catalysis A: General, **2008**, 345(1): p. 112-118.
- [70].Romero, A.; Dorado, F.; Asencio, I.; Garcia, P.B. e Valverde, J.L. *Ti-pillared clays: synthesis and general characterization*, Clays and Clay Minerals, **2006**, 54(6): p. 737-747.
- [71].Huang, Q.; Zuo, S. e Zhou, R. *Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs*, Applied Catalysis B: Environmental, **2010**, 95: p. 327-334.
- [72].Jiménez de Haro, M.C.; Pérez-Rodríguez, J.L.; Poyato, J.; Pérez-Maqueda, L.A.; Ramírez-Valle, V.; Justo, A.; Lerf, A. e Wagner, F.E. *Effect of*

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite*, Applied Clay Science, **2005**, 30(1): p. 11-20.
- [73]. Gil, A.; Trujillano, R.; Vicente, M.A. e Korili, S.A. *Hydrogen adsorption by microporous materials based on alumina-pillared clays*, International Journal of Hydrogen Energy, **2009**, 34: p. 8611-8615.
- [74]. Altunlu, M. e Yapar, S. *Effect of OH<sup>-</sup>/Al<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **2007**, 306: p. 88–94.
- [75]. Zhu, L.; Tian, S.; Zhu, J. e Shi, Y. *Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation*, Journal of Colloid and Interface Science, **2007**, 315: p. 191–199.
- [76]. Oszkó, A.; Kissa, J. e Kiricsi, I. *XPS investigations on the feasibility of isomorphous substitution of octahedral Al<sup>3+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in Keggin ion salts*, Phys. Chem. Chem. Phys., **1999**, 1: p. 2565-2568.
- [77]. Chmielarz, L.; Kus'trowski, P.; Michalik, M.; Dudek, B.; Piwowarska, Z. e Dziembaj, R. *Vermiculites intercalated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pillars and modified with transition metals as catalysts of DeNO<sub>x</sub> process*, Catalysis Today, **2007**.
- [78]. Luna, F.J. e Schuchardt, U. *Argilas pilarizadas - Uma introdução*, Química Nova, **1999**, 22(1): p. 104-109.



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- [79]. Figueiredo, F.C.A. *A hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, **2009**.
- [80]. Allouche, L. e Taulelle, F. *Fluorination of the e-Keggin  $Al_{13}$  polycation*, The Royal Society of Chemistry, **2003**: p. 2084–2085.
- [81]. Ho Son, J.; Kwon, Y.U. e Han, O.H. *New Ionic Crystals of Oppositely Charged Cluster Ions and Their Characterization*, Inorganic Chemistry, **2003**, 42(13): p. 4153-4159.
- [82]. Lee, A.P.; Phillips, B.L. e Casey, W.H. *The kinetics of oxygen exchange between the  $GeO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}^{8+}$  (aq) molecule and aqueous solutions*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **2002**, 66(4): p. 577–587.
- [83]. Macias, O.; Largo, J.; Pesquera, C.; Blanco, C. e González, F. *Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum*, Applied Catalysis A: General, **2006**, 314(1): p. 23-31.
- [84]. Pires, J.; Bestilleiro, M.; Pinto, M. e Gil, A. *Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures*, Separation and Purification Technology, **2008**, 61(2): p. 161-167.
- [85]. Gil, A. e Gandía, L.M. *Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen*

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

*adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 273 K*, Chemical Engineering Science, **2003**, 58(14): p. 3059-3075.

[86].Pergher, S.B.C. e Sprung, R. *Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxições de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas*, Quimica Nova, **2005**, 28(5): p. 777-782.

[87].Pires, J.; Araújo, A.C.; Carvalho, A.P.; Pinto, M.L.; González-Calbet, J.M. e Ramírez-Castellanos, J. *Porous materials from clays by the gallery template approach: synthesis, characterization and adsorption properties*, Microporous and Mesoporous Materials, **2004**, 73(3): p. 175-180.

[88].Mao, H.; Li, B.; Li, X.; Liu, Z. e Ma, W. *Synthesis of silica-pillared clay (SPC) with ordered mesoporous structure by one-step method without preswelling process*, Applied Surface Science, **2009**, 255(9): p. 4787-4791.

[89].Olaya, A.; Moreno, S. e Molina, R. *Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation*, Catalysis Communications, **2009**, 10(5): p. 697-701.

[90].Rezala, H.; Khalaf, H.; Valverde, J.L.; Romero, A.; Molinari, A. e Maldotti, A. *Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O<sub>2</sub>*, Applied Catalysis A: General, **2009**, 352(1-2): p. 234-242.

[91].Timofeeva, M.N.; Khankhasaeva, S.T.; Chesalov, Y.A.; Tsybulya, S.V.; Panchenko, V.N. e Dashinamzhilova, E.T. *Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters*

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

*on textural and catalytic properties*, Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, In Press, Corrected Proof.

[92]. Guerra, D.L.; Lemos, V.P.; Angélica, R.S. e Airoidi, C. *Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba*, Eclética Química, **2007**, 32(4): p. 19-26.

[93]. Carriazo, J.G.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Moreno, S. e Molina, R. *Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions*, Applied Catalysis A: General, **2007**, 317: p. 120-128.

[94]. Jerónimo, D.; Guil, J.M.; Corbella, B.M.; Vasques, H.; Miranda, A.; Silva, J.M.; Lobato, A.; Pires, J. e Carvalho, A.P. *Acidity characterization of pillared clays through microcalorimetric measurements and catalytic ethylbenzene test reaction*, Applied Catalysis A General, **2007**, 330: p. 89–95.

[95]. Hernando, M.J.; Pesquera, C.; Blanco, C. e González, F. *Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Pillared Montmorillonite with Aluminum/Cerium Polyoxycations*, Chem. Mater., **2001**, 13: p. 2154–2159.

[96]. Singh, B.; Patial, J.; Sharma, P.; Agarwal, S.G.; Qazi, G.N. e Maity, S. *Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2007**, 266(1-2): p. 215-220.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [97]. Tyagi, B.; Chudasama, C.D. e Jasra, R.V. *Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques*, Applied Clay Science, **2006**, 31(1-2): p. 16-28.
- [98]. Figueiredo, F.C.A.; Jordão, E.; Landers, R. e Carvalho, W.A. *Acidity control of ruthenium pillared clay and its application as a catalyst in hydrogenation reactions*, Applied Catalysis A: General, **2009**, 371(1-2): p. 131-141.
- [99]. Balci, S. e Gölçay, E. *Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs*, Turk Journal Chemistry, **2009**, 33: p. 843 – 856.
- [100]. Basoglu, F.T. e Balci, S. *Surface Properties of Metal-Incorporated Al-Pillared Interlayered Clay Catalysts Analyzed by Chemisorption and Infrared Analysis*, Journal of Science, **2009**, 22(3): p. 215-225.
- [101]. Tolentino, M. e Rocha-Filho, R.C. *Química no Efeito Estufa*, Química Nova na Escola, **1998**, 8: p. 10-14.
- [102]. Cavenati, S.; Grande, C.A. e Rodrigues, A.E. *Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures*, Journal of Chemical and Engineering Data, **2004**, 49(4): p. 1095-1101.
- [103]. Machado, P.L.O.A. *Carbono do solo e a mitigação da mudança climática global*, Química Nova, **2005**, 28(2): p. 329-334.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- 
- [104]. Álvares Jr., O.M. e Linke, R.R.A. *Metodologia simplificada de cálculo das emissões de gases do efeito estufa de frotas de veículos no Brasil* CETESB, **2000**.
- [105]. Moro, D.B. *Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>*, Trabalho de Conclusão em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFGS, Porto Alegre, RS, **2006**.
- [106]. Scholes, C.A.; Kentish, S.E. e Stevens, G.W. *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*, Recent Patents on Chemical Engineering, **2008**, 1: p. 52-66.
- [107]. Yong, Z.; Mata, V. e Rodrigues, A.E. *Adsorption of carbon dioxide at high temperature - A review*, Separation and Purification Technology, **2002**, 26: p. 195–205.
- [108]. Azzouz, A.; Assaad, E.; Ursu, A.V.; Sajin, T.; Nistor, D. e Roy, R. *Carbon dioxide retention over montmorillonite–dendrimer materials*, Applied Clay Science, **2009**.
- [109]. Moreno, E.L. e Rajagopal, K. *Desafios da acidez da catálise em estado sólido*, Química Nova, **2009**, 32(2): p. 538-542.
- [110]. Gonçalves, V.L.C. *Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: Um estudo de correlação linear de energia livre para troca H/D*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, **2006**, Rio de Janeiro - RJ.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [111].Hernández, W.Y.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A.; Moreno, S. e Molina, R. *Acidity characterization of a titanium and sulfate modified vermiculite*, *Materials Research Bulletin*, **2008**, 43(7): p. 1630-1640.
- [112].Reddy, C.R.; Bhat, Y.S.; Nagendrappa, G. e Jai Prakash, B.S. *Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy*, *Catalysis Today*, **2009**, 141(1-2): p. 157-160.
- [113].de Souza, M.J.B. *Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré à Partir de Reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN, **2001**: p. 26-27.
- [114].de Oliveira, M.M. *Obtenção de isotermas de troca iônica de  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em vermiculita e suas caracterizações*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB, **2008**: p. 30-31.
- [115].Fukamachi, C.R.B. *Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitração de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo do caulim*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química-Área de Química Inorgânica, Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR, **2007**: p. 26-27.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

- [116]. Gonçalves, D. *Caracterização mineralógica por difração de raios-x e o método de Rietveld da fração de argila em um latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, PR, **2008**: p. 69-72.
- [117]. Wei, Z. *Nanoindentation behavior of clay minerals and clay-based nanostructured multilayers*, PhD sanaysay submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, **2009**: p. 6-7.
- [118]. Muraoka, T.K.; Zutin, K.; Ananias, S.R.; Mauro, A.E.; Nogueira, V.M. e Rechenberg, H.R. *Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de Ferro (0) contendo dissulfeto de carbono*, *Eclética Química*, **2004**, 29(2): p. 27-32.
- [119]. Berndt, G. *Transformações de óxidos de ferro em rocha basáltica em situações de intemperismo induzido*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, UEM, **2008**: p. 110-118.
- [120]. Pérez, C.A.S.; Gobbi, D.; Marcos, J.L.N.; Paduani, C. e Ardisson, J.D. *Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$* , *Cerâmica*, **2004**, 50: p. 115-121.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- 
- [121]. Marcos, C. e Rodriguez, I. *Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000 °C*, Applied Clay Science, **2010**, 48 p. 492–498.
- [122]. Fabris, J.D. *Espectroscopia MÖSSBAUER - Técnica espectroscópica nuclear*, Internet Electronic Journal, **2007**, 5(2): p. 1047-1072.
- [123]. Tangerino, C.M.G. *Síntese e aplicação de partículas de vidro aluminoboro-silicato em resinas fotocuráveis*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá - MG, **2010**.
- [124]. Paim, L.L. *Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira – SP, **2007**.
- [125]. de Souza, A.A. *Estudo da morfologia e dinâmica molecular de filmes de MEH-PPV via espalhamento de raios-x de alto ângulo e ressonância magnética nuclear do estado sólido*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, **2007**.
- [126]. Fasolo, W.V. *Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, RJ, **2006**: p. 10-12.

- [127].Guelfi, L.R. e Scheer, A.P. *Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera*, Monografia apresentada como requisito parcial de obtenção de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, UFPR, PRH-24, Curitiba - PR, **2007**: p. 6-14.
- [128].Dabrowski, A. *Adsorption -- from theory to practice*, Advances in Colloid and Interface Science, **2001**, 93(1-3): p. 135-224.
- [129].Neimark, A.V.; Ravikovitch, P.I. e Vishnyakov, A. *Adsorption hysteresis in nanopores*, Physical Review E, **2000**, 62(2): p. 1493-1496.
- [130].Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B. e Gomes, A.S. *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*, Química Nova, **2001**, 24(6): p. 808-818.
- [131].Porpino, K.K.P. *Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB, **2009**: p. 21-29.
- [132].Neto, M.B. *Estudos de ciclos de carga e recarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido*, Dissertação de Mestrado,

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, UFC, **2005**: p. 33-36.

[133]. Benvenuti, E.V.; Gushikem, Y. e Davanzo, C.U. *Pyridine Used as a Probe for Internal Brønsted Acid Sites in Pyrochlore Antimony (V) Oxide: An Infrared Spectroscopy Study*, *Applied Spectroscopy*, **1992**, 46(10): p. 1474-1476.

[134]. Bagshaw, S.A. e Cooney, R.P. *FTIR Surface Site Analysis of Pillared Clays Using Pyridine Probe Species*, *Chemical Materials*, **1993**, 5: p. 1101-1109.

[135]. Benvenuti, E.V. *Antimônio (V) disperso na superfície de sílica gel - Síntese, caracterização e propriedades*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, **1992**: p. 6-36.

[136]. Zatta, L. *Caulinita e haloisita "in-natura" e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m) etílica de ácidos graxos*, Dissertação de Mestrado, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2010**: p. 28-30.

[137]. Schutz, A.; Stone, W.E.E.; Poncelet, G. e Fripiat, J.J. *Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions*, *Clays and Clay Minerals*, **1987**, 35(4): p. 251-261.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- 
- [138]. Morales-Carrera, A.M.; Varajão, A.F.D.C.; Gonçalves, M.A. e Stachissini, A.S. *Argilas bentoníticas da península de santa elena, equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja*, Química Nova, **2009**, 32(9): p. 2287-2293.
- [139]. Akçay, M. *FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from anatolia*, Journal of Molecular Structure, **2004**, 694(1-3): p. 21-26.
- [140]. Leite, S.Q.M., Dieguez, L.C., Gil, R.A.S.S. e Meneses, S.M.C. *Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno*, Química Nova, **2000**, 23(2).
- [141]. Teixeira-Neto, E. e Teixeira-Neto, A.A. *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*, Química Nova, **2009**, 32(3): p. 809-817.
- [142]. Aguado, J.; Serrano, D.P.; Escola, J.M. e Rodríguez, J.M. *Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals*, Microporous and Mesoporous Materials, **2004**, 75(1-2): p. 41-49.
- [143]. del Rey-Perez-Caballero, F.J. e Poncelet, G. *Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization*, Microporous and Mesoporous Materials, **2000**, 37(3): p. 313-327.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- 
- [144]. *Operator's Manual - ASAP 2020 - Accelerated Surface Area and Porosimetry System*, Micromeritics Instrument Corporation, **2004-2006**, V3.01: p. 22-27.
- [145]. Abollino, O.; Giacomino, A.; Malandrino, M. e Mentasti, E. *Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite*, Applied Clay Science, **2008**, 38(3-4): p. 227-236.
- [146]. El-Bayaa, A.A.; Badawy, N.A. e AlKhalik, E.A. *Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral*, Journal of Hazardous Materials, **2009**, 170(2-3): p. 1204-1209.
- [147]. Matejka, V.; Supová, M.; Klemm, V.; Rafaja, D.; Valásková, M.; Tokarský, J.; Lesková, J. e Plevová, E. *Vermiculite interlayer as a reactor for CdS ultrafine particles preparation*, Microporous and Mesoporous Materials, **2010**, 129(1-2): p. 118-125.
- [148]. Muiambo, H.F.; Focke, W.W.; Atanasova, M.; der Westhuizen, I.v. e Tiedt, L.R. *Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite*, Applied Clay Science, **2010**, In Press, Corrected Proof.
- [149]. McCabe, R.W., Bruce, D. W. e O'Hare, D. *Inorganic Materials*, 2, **1997**, Wiley: Chichester.
- [150]. Brown, L.T.; LeMay Jr., H.E.; Busten, B.E. e Burdge, J.R. *Química - A ciência central*, 9a. ed., **2005**, São Paulo: Pearson Prentice Hall: p. 598-600.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

- [151]. Somy, A.; Mehrnia, M.R.; Amrei, H.D.; Ghanizadeh, A. e Safari, M. *Adsorption of carbon dioxide using impregnated activated carbon promoted by Zinc*, International journal of greenhouse gas control 3, **2009**: p. 249-254.
- [152]. Nunes, C.D.; Pires, J.; Carvalho, A.P.; Calhorda, M.J. e Ferreira, P. *Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal*, Microporous and Mesoporous Materials, **2008**, 111(1-3): p. 612-619.
- [153]. Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Drozdek, M.; Dziembaj, R.; Cool, P. e Vansant, E.F. *Selective catalytic oxidation of ammonia into nitrogen over PCH modified with copper and iron species*, Catalysis Today, **2006**, 114(2-3): p. 319-325.
- [154]. Gyftopoulou, M.E.; Millan, M.; Bridgwater, A.V.; Dugwell, D.; Kandiyoti, R. e Hriljac, J.A. *Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels*, Applied Catalysis A: General, **2005**, 282(1-2): p. 205-214.
- [155]. Yazıcı, D.T. e Bilgic, C. *Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods*, Surf. Interface Anal., **2010**, 42: p. 959-962.
- [156]. Layman, K.A.; Ivey, M.M. e Hemminger, J.C. *Pyridine Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of  $\zeta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on NiAl(100)*, J. Phys. Chem. B, **2003**, 107: p. 8538-8546.

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

[157]. del Rey-Perez-Caballero, F. e Poncelet, G. *Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 41(1-3): p. 169-181.

[158]. Shimizu, K.-i.; Higuchi, T.; Takasugi, E.; Hatamachi, T.; Kodama, T. e Satsuma, A. *Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 284(1-2): p. 89-96.

## 9. ANEXOS

### ANEXO A. Padrão DRX vermiculita (X'Pert HighScore plus)

#### Name and formula

Reference code:	00-016-0613
Mineral name:	Vermiculite-2M
PDF index name:	Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate
Chemical formula:	$Mg_x (Mg, Fe)_3 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 4H_2O$

#### Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15

a (Å):	5,2400
b (Å):	9,1700
c (Å):	28,6000
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	94,6000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2,26
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2,28
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	1369,83
Z:	4,00

RIR: -

#### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Corrosion Common Phase Forensic
Quality:	Indexed (I)

#### Comments

Color:	Brown, green
Sample source:	Specimen from Ajmer-Marwar, India (Indian Museum 8247).
Analysis:	Analysis (wt.%): SiO <sub>2</sub> 34.92, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13.97, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.25, FeO 0.52, MgO 20.37, CaO 2.15, Na <sub>2</sub> O 0.32, H <sub>2</sub> O 21.00.
Optical data:	A=1.525, B=1.545, Q=1.545, Sign=-, 2V=0°

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

Additional pattern: To replace 10-418 and validated by calculated pattern 34-166.

### References

Primary reference: Mukherjee., *Clay Miner. Bull.*, **5**, 194, (1963)  
 Structure: Shirozu, H., Bailey, S., *Am. Mineral.*, **51**, 1124, (1966)  
 Optical data: Winchell, H., *Elements of Optical Mineralogy*, **2**, 396, (1951)

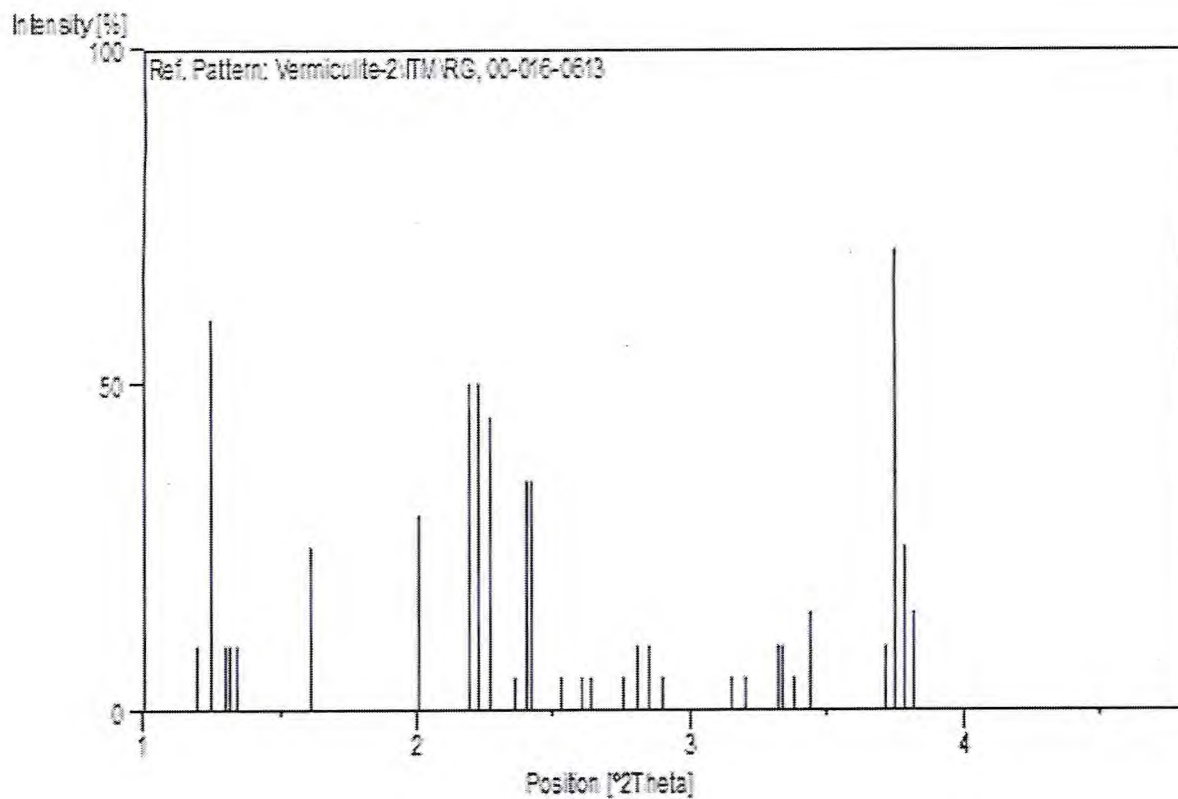
### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	14,20000	0,403	100,0
2	0	0	4	7,14000	0,802	15,0
3	0	0	6	4,76000	1,204	10,0
4	0	2	0	4,57000	1,254	60,0
5	-1	1	2	4,41000	1,299	10,0
6	0	2	2	4,35000	1,317	10,0
7	1	1	2	4,25000	1,348	10,0
8	0	0	8	3,56000	1,609	25,0
9	0	0	10	2,85000	2,010	30,0
10	-1	3	2	2,61500	2,191	50,0
11	-1	3	3	2,57000	2,230	50,0
12	-2	0	4	2,52500	2,269	45,0
13	-1	3	5	2,43000	2,358	5,0
14	0	0	12	2,38000	2,408	35,0
15	-2	0	6	2,36500	2,423	35,0
16	-2	2	2	2,26500	2,530	5,0
17	-2	2	4	2,20000	2,605	5,0
18	-1	1	12	2,17000	2,641	5,0
19	1	3	8	2,08000	2,755	5,0
20	0	0	14	2,04000	2,809	10,0
21	-2	0	10	2,01000	2,851	10,0
22	-1	3	10	1,97500	2,901	5,0
23	1	3	11	1,82000	3,149	5,0
24	2	2	9	1,79000	3,201	5,0
25	-2	4	1	1,72500	3,322	10,0
26	-3	1	1	1,71500	3,341	10,0
27	-2	4	4	1,69500	3,381	5,0
28	-1	5	5	1,66500	3,442	15,0
29	1	5	8	1,54300	3,714	10,0
30	0	6	0	1,52800	3,750	70,0
31	1	3	15	1,51400	3,785	25,0
32	1	5	9	1,50200	3,815	15,0

### Stick Pattern



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

---

## ANEXO B. Padrão DRX hidrobiotita (X'Pert HighScore plus)

### Name and formula

Reference code: 00-049-1057

Mineral name: Hydrobiotite  
 PDF index name: Potassium Iron Magnesium Aluminum Silicate Hydrate

Empirical formula:  $\text{AlH}_2\text{KMgO}_3\text{Si}$   
 Chemical formula:  $\text{K} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Al} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

c (Å): 24,5100

RIR: -

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Corrosion

Quality: Doubtful (O)

### Comments

General comments: Hydrobiotite is a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers.

Sample source: Specimen from Northwestern Transvaal, South Africa.

Optical data:  $B=1.561(1)$ ,  $Q=1.566(1)$ ,  $\text{Sign}=-$ ,  $2V \sim 10^\circ$

### References

Primary reference: Brindley, G., Zalba, P., Bethke, C., *Am. Mineral.*, **68**, 420, (1983)

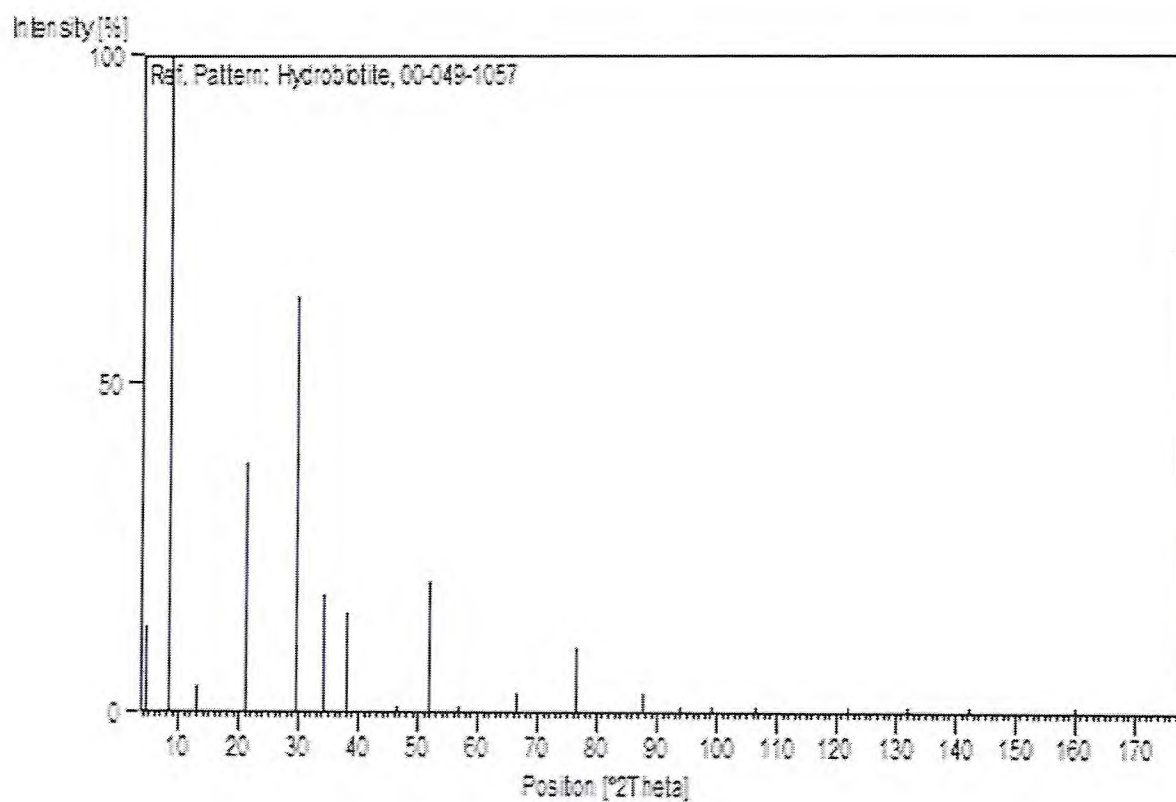
### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	23,30000	4,400	13,0
2	0	0	2	12,30000	8,341	100,0
3	0	0	3	7,99000	12,856	4,0
4	0	0	5	4,88000	21,124	38,0
5	0	0	7	3,50400	29,580	63,0
6	0	0	8	3,03500	34,283	18,0
7	0	0	9	2,74200	38,079	15,0
8	0	0	11	2,26100	46,610	1,0
9	0	0	12	2,04500	51,878	20,0
10	0	0	13	1,88100	56,790	1,0

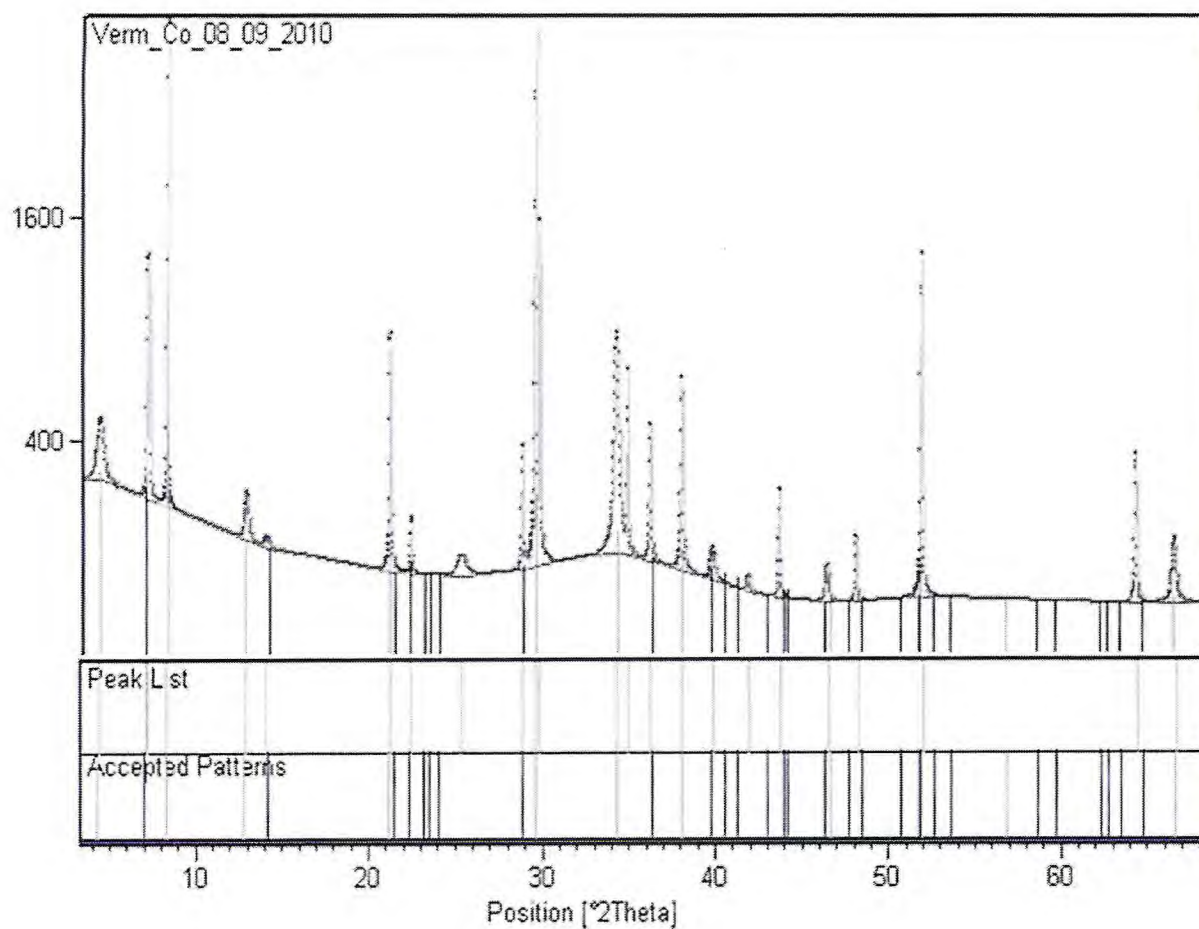
Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

11	0	0	15	1,63000	66,566	3,0
12	0	0	17	1,44200	76,679	10,0
13	0	0	19	1,29300	87,546	3,0
14	0	0	20	1,22400	93,908	1,0
15	0	0	21	1,17300	99,384	1,0
16	0	0	22	1,11500	106,690	1,0
17	0	0	24	1,02300	121,947	1,0
18	0	0	25	0,97950	131,910	1,0
19	0	0	26	0,94550	142,193	1,0
20	0	0	27	0,90800	160,219	1,0
21	0	0	29	0,84800		1,0
22	0	0	31	0,79210		1,0

### Stick Pattern



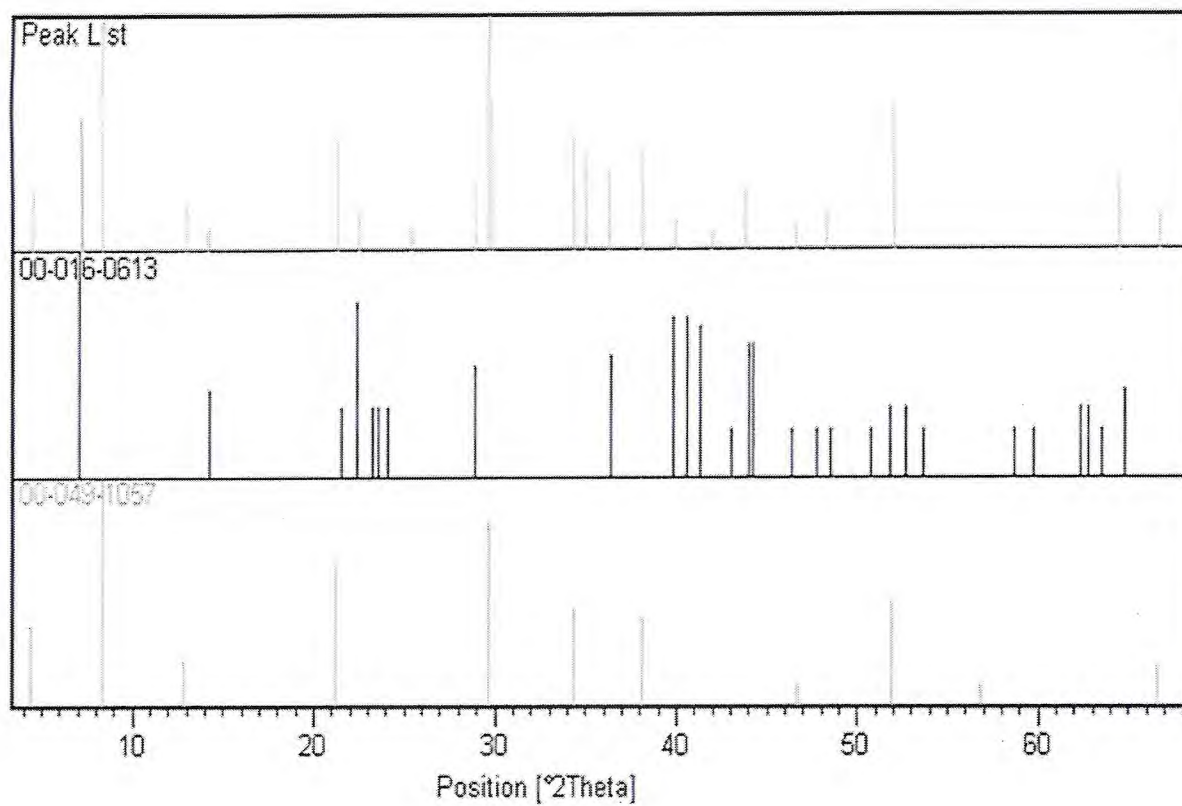
### ANEXO C. Vermiculita natural e os padrões (X'Pert HighScore plus)



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

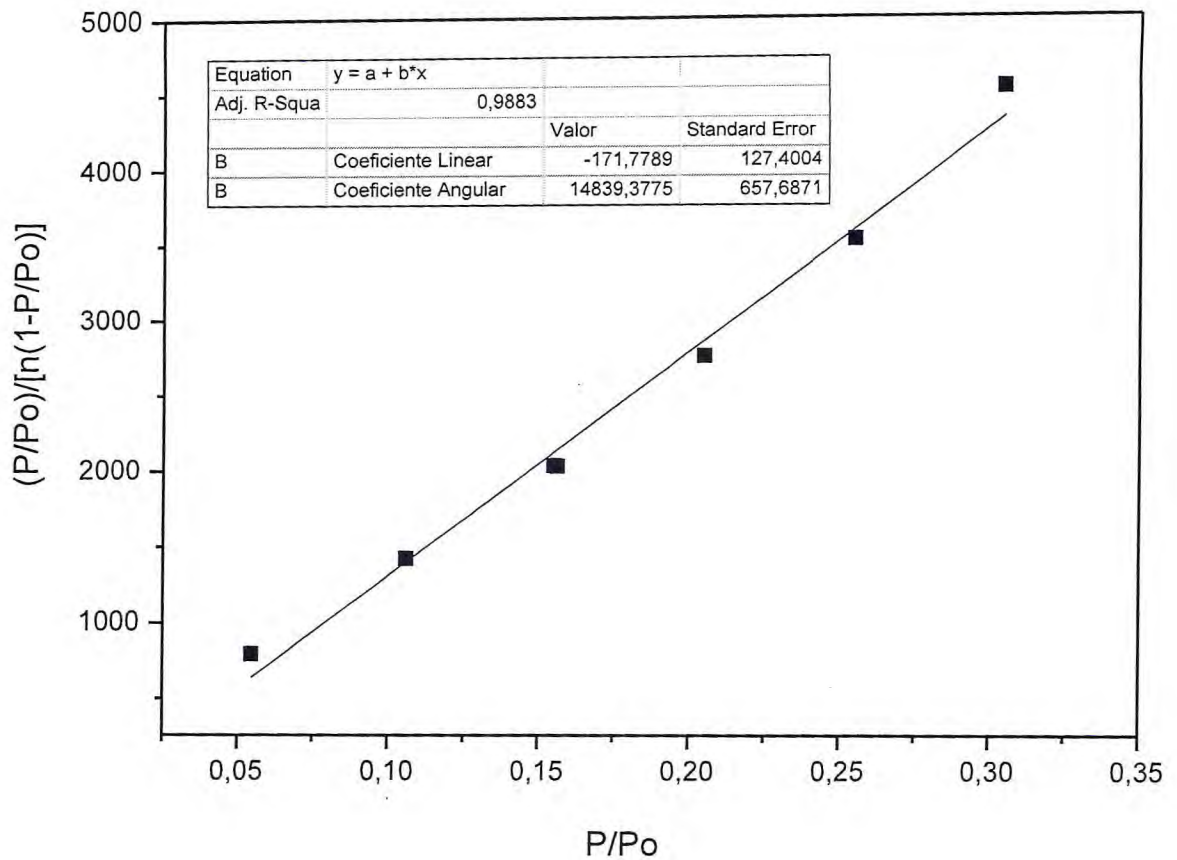
---

#### ANEXO D. Vermiculita natural e os padrões (X'Pert HighScore plus)



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

**ANEXO E.** Regressão linear para o cálculo da Área Superficial Específica (ASE) pelo método BET, a partir da isoterma de N<sub>2</sub> da amostra VERM.

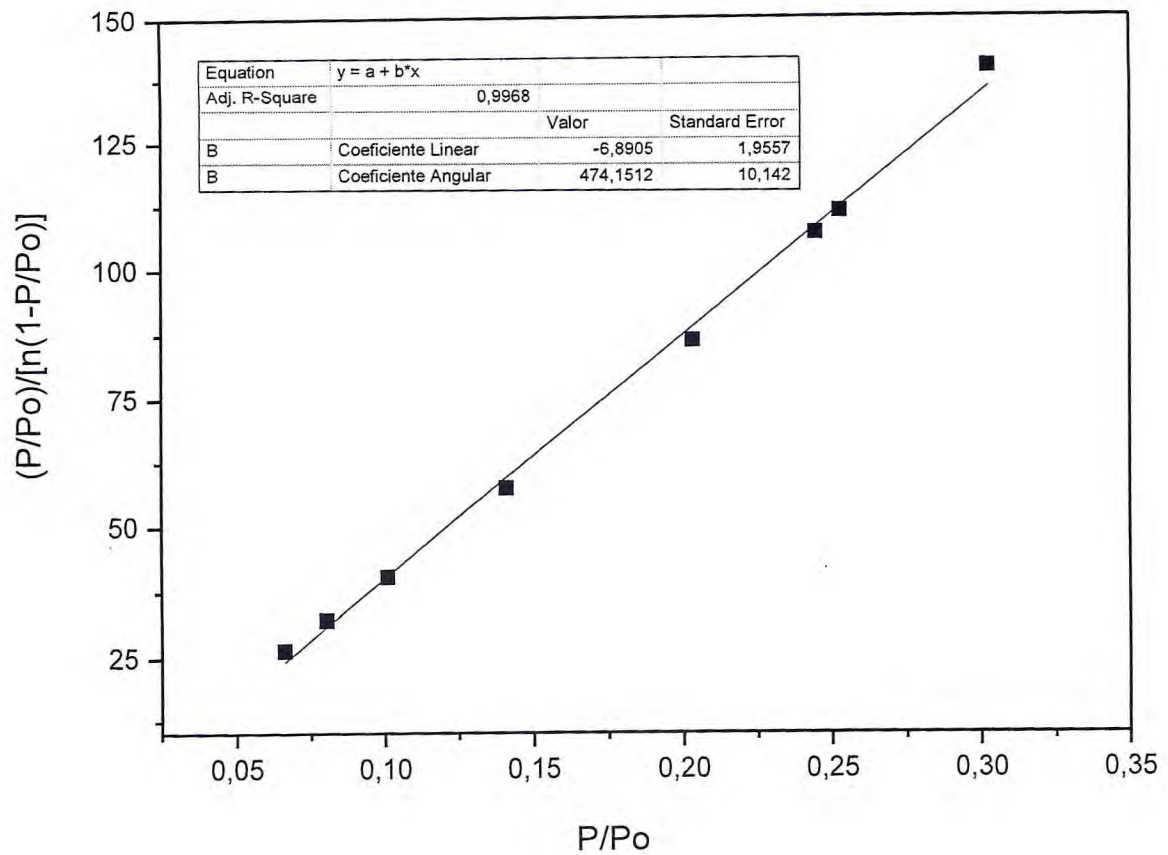


**OBS.:**

$0,05 < P/P_0 < 0,35$  (Região de baixas pressões).

Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

**ANEXO F.** Regressão linear para o cálculo da Área Superficial Específica (ASE) pelo método BET, a partir da isoterma de N<sub>2</sub> da amostra Al-PILV-1.



Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono

**ANEXO G.** Regressão linear para o cálculo da Área Superficial Específica (ASE) pelo método BET, a partir de isoterma da N<sub>2</sub> da amostra Al,La-PILV-1.

