

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**VERMICULITA MODIFICADA PELA TROCA POR
CÁTIONS CROMO (III): SÍNTESE E ATIVIDADE
CATALÍTICA NA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO**

DIVANIRA FERREIRA MAIA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
DEZEMBRO / 1995

DIVANIRA FERREIRA MAIA

**VERMICULITA MODIFICADA PELA TROCA POR
CÁTIONS CROMO (III):SÍNTESE E ATIVIDADE
CATALÍTICA NA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração : Tecnologia de Materiais Não Metálicos

Orientador : Prof Dr. Ramdayal Swarnakar

DEQ/UFPB/CCT

Co-Orientadora: Prof M.Sc. Lígia M. C. Assunção

DEQ/UFPB/CCT

Campina Grande - Paraíba

Dezembro / 1995



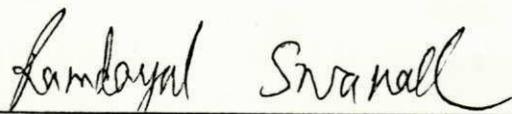
M217v Maia, Divanira Ferreira
Vermiculita modificada pela troca por cations cromo (III) : sintese e atividade catalitica na decomposicao do peroxido de hidrogenio / Divanira Ferreira Maia. - Campina Grande, 1995.
76 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Vermiculita - 2. Materiais Nao-Metalicos 3. Dissertacao I. Swarnakar, Ramdayal, Dr. II. Assuncao, Ligia M. C., M.Sc. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 679.867(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 22 / 12 / 95



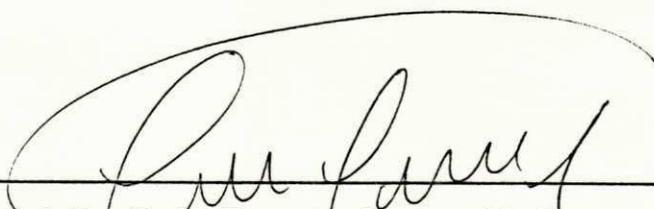
Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar

Orientador



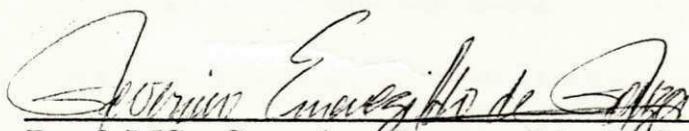
Prof.^a M.Sc. Lúcia M. C. Assunção

Co-Orientadora



Prof. Dr. Luís Renato de Araújo Pontes.

Examinador



Prof. MSc. Severino Emenegildo de Souza.

Examinador

Campina Grande - Paraíba
Dezembro / 1995

Foste antes, sem aviso prévio, tua vida corporal se extinguiu e, a tua alma já empreendeu seu vôo para a imensidão. Não levaste contigo mais além do que teus sentimentos, vives em outra esfera e acordaste para a tua realidade.

Homenagem póstuma a Cláudio José Magalhães de Lima.

DEDICATÓRIA

A meus pais Alexis Ferreira Maia e Gercina Muniz Maia, presença constante em todos os momentos de minha vida, dando-me apoio e carinho, incentivando-me a prosseguir.

A meus irmãos pela cumplicidade amiga.

A meus sobrinhos, meus pequenos amigos, a quem amo muito.

AGRADECIMENTOS

A Deus, a quem recorri sempre, principalmente nas horas mais angustiantes, e quem sempre me socorreu com o seu infinito amor. Sem Ele, nada existiria, sem Sua permissão, nada aconteceria.

Ao prof. Dr. Ramdayal Swarnakar, por tanto apoio e dedicação dispensados, pelos ensinamentos valiosos e disponibilidades constantes que me ajudaram a executar este trabalho, a sua amizade e solidariedade amenizaram os obstáculos encontrados.

A prof^a MSc. Lígia M^a Campos de Assunção pelo carinho com que coorientou este trabalho e pelo apoio e amizade dispensados, motivando-me nos momentos mais tristes.

A coordenação do curso de pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa do coordenador prof. Dr. Kepler Borges França.

As secretárias do curso de pós-graduação em Engenharia Química, Maria José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva.

Ao prof. MSc. Vandik Estevam Barbosa pelo trabalho de correção gramatical e pela presença solidária e amiga nas horas de dificuldades.

A José Aderaldo Lopes, pelas preciosas sugestões que ajudaram a aprimorar este trabalho.

A todos os amigos que, com a sua presença, suavizaram as intempéries da vida, em especial as amigas Francisca Coelho Barbosa, Maria do Carmo Lima Barbosa e Neuma Carvalho Maia.

Aos colegas, a solidariedade e a troca de informações aprimoram a alma e a mente respectivamente, em especial a Vilma M^a Sudério, Mérgia Ribeiro e Adrianna da Gama F. Vieira, com quem partilhei mais de perto as dificuldades e as alegrias.

Aos funcionários, pela dedicação e a ajuda para que este trabalho tivesse êxito.

Aos amigos, os quais não vemos, mas que dedicam, as suas horas, a nossa proteção estimulando-nos ao sucesso.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho verificou-se a potencialidade do uso da vermiculita modificada física e quimicamente como catalisador para processos químicos.

A vermiculita natural foi submetida a separação granulométrica, esfoliação térmica e troca dos cátions naturais por cátions de cromo, cobalto, sódio ou hidrogênio. As amostras com os cátions trocados por cromo e cobalto foram calcinadas em diferentes temperaturas. Foi estudado o efeito dessas modificações utilizando uma reação padrão de decomposição de peróxido de hidrogênio e a partir do estudo da influência de concentração e de temperatura de reação foram determinados a ordem de reação e a energia de ativação aparentes respectivamente.

Os resultados mostraram que tanto uma granulometria menor como a esfoliação térmica aumentam a atividade do catalisador pois estes aumentam a área superficial da vermiculita. No primeiro caso, este aumento se dá pela diminuição do tamanho da partícula e no segundo, pelo aumento da porosidade. Em relação aos diferentes cátions trocados percebe-se que os cátions de elementos de transição (cromo e cobalto) são mais ativos enquanto que o sódio acarreta uma decomposição homogênea pelo aumento da alcalinidade do meio e o H^+ provoca uma diminuição da atividade pela lixiviação da vermiculita. O efeito do teor de cromo trocado foi notável mostrando que, até 140meq de cromo usado na troca, a atividade da vermiculita aumenta com o teor e que, acima disto, ocorre a formação de oligômeros que acarretam diminuição na atividade. Com a calcinação (entre 200-800°C), ocorreu uma máxima atividade na amostra calcinada a 400°C indicativo do estado diferente de oxidação do cromo, como indica a literatura.

Determinou-se cinética de 1ª ordem e valor de energia de ativação aparente de 13,1 Kcal/mol.

ABSTRACT

In the present work the potential use of physically and chemically modified vermiculite as a catalyst for chemical processes is verified.

The natural vermiculite was submitted to granulometric separation, thermal exfoliation and exchanged natural cations with those of chromium, cobalt, sodium and hydrogen. The chromium and the cobalt cation exchanged samples were calcined at different temperatures. The effect of these modifications of the vermiculite was studied making use of a model reaction of decomposition of hydrogen peroxide. The order of reaction and apparent energy of activation were determined by studying the influence of concentration and temperature respectively.

The results showed that particles of smaller size and thermal exfoliation increased the catalytic activity because of increase in the surface area of the vermiculite. In the first case this increase is due to the decrease in the size of the particles while in the second it is due to increase in the porosity. In relation to the exchanged cations one can perceive that the transition elements (chromium and cobalt) are more active while sodium cation makes the homogeneous decomposition by increasing the alkalinity of the medium and the proton provoked a decrease of the activity due to vermiculite lixiviation. The effect of exchanged chromium cation loading was noticeable, and was observed that up to 140meq of chromium the activity increased with the amount of the chromium and above this it decreased due to oligomer formation. In relation to calcination (between 200-800°C) a maximum of the activity appeared for 400°C which could be due to existence of the different active oxidation state of the chromium as indicated in literature.

The kinetic parameter was determined to be of the first order of reaction and the apparent energy of activation was in accordance with the catalytic behaviour of the samples.

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	- Ângstron
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ea	- Energia de Ativação aparente
g	- Grama
K	- Constante de Velocidade
K ₀	- Fator de Frequência
M	- Molar
meq	- miliequivalentes
meq/100g de argila seca	- quantidade em meq de cátion por 100g de argila
R	- Constante dos gases ideais
T	- Temperatura
Verm-Co	- Vermiculita tratada com cátions de cobalto
Verm-Cr	- Vermiculita tratada com cátions Cromo
Verm-H	- Vermiculita tratada com cátions hidrogênio
Verm-Na	Vermiculita tratada com cátions sódio
Verm-natural	- Vermiculita com cátions naturais
Verm-35meq	- Vermiculita tratada com 35meq de cromo
Verm-70meq	- Vermiculita tratada com 70meq de cromo
Verm-140meq	- Vermiculita tratada com 140meq de cromo
Verm-200meq	- Vermiculita tratada com 200meq de cromo
[-80+100] malhas	- Amostra que passou na peneira n° 80 e ficou retida na peneira n° 270, ABNT
[-100+200] malhas	- Amostra que passou na peneira n° 100 e ficou retida na peneira n° 200, ABNT
[-200+270] malhas	- Amostra que passou na peneira n° 200 e ficou retida na peneira n° 270, ABNT

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química das amostras de vermiculita natural, esfoliada e submetida a troca catiônica.....	61
Tabela 2 - Análise química referente aos óxidos de cromo, de cobalto e de sódio nas amostras de vermiculita.....	27
Tabela 3 . Análise química referente aos óxidos de cromo e cobalto da vermiculita seca a 100°C e calcinadas nas temperaturas de 200, 400,600 e 800°C.....	30
Tabela 4 . Reflexões de 14, 10 e 9Å (em % das intensidades) nas amostras de verm-Cr e verm-Co calcinadas em diferentes temperaturas.....	31
Tabela 5 . Perda de peso das amostras de verm-Cr durante a calcinação nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C.....	32
Tabela 6 . Área específica das amostras de verm-Cr e verm-Co calcinadas em diferentes temperaturas.....	34
Tabela 7 - Análise química das amostras de vermiculita-cromo e vermiculita-cobalto calcinadas em diferentes temperaturas.....	62
Tabela 8 - Medidas experimentais do volume de oxigênio produzido em função do tempo para amostras de vermiculita natural e exfoliada em diferentes granulometrias.....	63
Tabela 9 - Medidas do volume de oxigênio produzido em função do tempo para amostras de verm-Cr(200meq) e Verm-Co calcinadas nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C.....	64
Tabela 10 - Medidas do volume de oxigênio produzido com o tempo para as amostras de vermiculita tratadas com diferentes teores de cromo.....	65
Tabela 11 - Medidas do volume de oxigênio produzido com o tempo para amostras de verm-Cr 200meq em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e diferentes massas de catalisador.....	66
Tabela 12 - Volume de oxigênio produzido com o tempo na presença de Verm-Cr 200meq para diferentes temperaturas.....	67

Tabela 13 - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo para amostras de Vermiculita tratada com cátions sódio, hidrogênio e cobalto.....	68
Tabela 14 - Velocidades de Produção de Oxigênio para amostras de Vermiculita esfoliada.....	69
Tabela 15 - velocidade de Produção de Oxigênio para amostras de Verm-Cr e Verm-Co em diferentes temperaturas de calcinação.....	69
Tabela 16 - Dados utilizados na Curva de Arrhenius	70
Tabela 17 - Dados de Volume de Produção de Oxigênio em função das diferentes concentrações	70
Tabela 18 - Velocidades de Decomposição de Oxigênio para diferentes quantidades de massa	70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Parte da Estrutura Cristalina de uma Vermiculita Hidratada mostrando a Rede Hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água intercaladas. Acima e abaixo da Rede Hexagonal estão as Folhas Tetraédricas SiO_4 das duas camadas 2:1 da Vermiculita. O cátion trocável está no centro da Rede Hexagonal de Água 72
- Figura 2** - Equipamento utilizado para os testes de atividade catalítica 73
- Figura 3** - Quantidade em miliequivalentes de óxido de cromo encontradas em 100g de amostra tratada com diferentes teores de Nitrato de Cromo 28
- Figura 4** - Quantidade de cátion trocado em função do tipo usado 29
- Figura 5** - Relação entre temperatura de calcinação, perda de peso e porcentagem de intensidade de reflexão de 10Å 32
- Figura 6** - Difratogramas de Raios-X da amostra Verm-Cr (140meq), calcinada a diferentes temperaturas 74
- Figura 7** - Difratogramas de Raios-X da amostra Verm-Co (140meq), calcinada a diferentes temperaturas 75
- Figura 4.1** - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo para diferentes granulometrias. $T=45^\circ\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$ 35
- Figura 4.2** - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo para diferentes granulometrias de amostras esfoliadas. $T=45^\circ\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$ 36
- Figura 4.3** - Velocidade de Produção de Oxigênio em função da granulometria para amostras de vermiculita esfoliada e natural. $T=45^\circ\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$... 27
- Figura 4.4** - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo comparando a Vermiculita Natural e a Vermiculita com Cátions Trocados por Cromo. $C=0,28\text{M}$, $T=45^\circ\text{C}$ 38
- Figura 4.5** - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo para diferentes teores de Cromo Trocados. $T=45^\circ\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$ 40
- Figura 4.6** - Velocidade de Produção de Oxigênio em função da Temperatura de Calcinação para amostras de Verm-Cr. $T=45^\circ\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$ 41

Figura 4.7 - Velocidade de Produção de Oxigênio em função da Temperatura de Calcinação para amostras de Verm-Co calcinadas.....	43
Figura 4.8 - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo para diferentes Cátions trocados. T=45°C, m=1g, C=0,28M	44
Figura 4.9 - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo para diferentes temperaturas de reação. m=1g, C=0,28M.....	46
Figura 4.10 -Curva de Arrenius	47
Figura 4.11 - Velocidade de Produção de Oxigênio em função da concentração de H ₂ O ₂ . (m=1g, T=45°C)	49
Figura 4.12 - Volume de Oxigênio produzido em função do tempo em três experimentos consecutivos com o mesmo catalisador. T=45°C, m=1g	50
Figura 4.13 - Velocidade de Produção do Oxigênio em função da massa de catalisador. T=45°C, C=0,28M.....	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Histórico	3
2.2 Características da Catálise	4
2.3 Argilas com Catalisadores Industriais	6
2.4 Vermiculita	9
2.5 Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Materiais	17
3.2 Preparação das Amostras	17
3.2.1 Classificação Granulométrica	17
3.2.2 Esfoliação Térmica	18
3.2.3 Troca Catiônica	18
3.2.4 Calcinação	18
3.3 Testes da Atividade Catalítica da Vermiculita na Reação de Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	19
3.3.1 Efeito dos Fatores da Preparação das Amostras	20
3.3.1.1 Efeito da Granulometria	21
3.3.1.2 Efeito da Esfoliação Térmica	21
3.3.1.3 Efeito da Quantidade de Cromo Trocado	21
3.3.1.4 Efeito da Calcinação	21
3.3.1.5 Efeito do Tipo de Cátion Trocado	22

3.3.2	Determinação dos Parâmetros Cinéticos.....	22
3.3.2.1	Efeito da Temperatura de Reação.....	22
3.3.2.2	Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio.....	22
3.3.3	Efeito das Adições Consecutivas de Peróxido de Hidrogênio.....	23
3.3.4	Influência da Massa de Argila.....	23
3.4	Ensaio de Caracterização das Amostras.....	23
3.4.1	Análise Química.....	24
3.4.2	Difração de Raios-X.....	24
3.4.3	Área Específica.....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
4.1	Caracterização das Amostras de Catalisadores.....	26
4.1.1	Análise Química.....	26
4.1.2	Difração de Raios-X.....	30
4.1.3	Área Específica.....	33
4.2	Atividades Catalíticas das Amostras de Catalisadores Preparados.....	34
4.2.1	Efeito da Granulometria.....	35
4.2.2	Efeito da Esfoliação Térmica.....	36
4.2.3	Vermiculita Natural e Vermiculita Cromo.....	38
4.2.4	Diferentes Teores de Cromo Trocado.....	39
4.2.5	Efeito da Temperatura de Calcinação.....	41
4.2.6	Efeito dos Diferentes Cátions Trocados.....	43
4.2.7	Parâmetros Cinéticos.....	45
4.2.8	Efeito da Temperatura de Reação.....	45
4.2.9	Influência de Concentração de Peróxido de Hidrogênio.....	48
4.2.10	Efeito da Adição Consecutiva de H ₂ O ₂	50
4.3	Influência da Massa de Catalisador na Velocidade de Decomposição de H₂O₂.....	51
5.	CONCLUSÃO.....	53
6.	SUGESTÕES.....	55

7. BIBLIOGRAFIA	56
ANEXO 1	60
ANEXO 2	71

1. INTRODUÇÃO

As argilas são constituídas basicamente por argilominerais e podem apresentar deficiência de cargas na sua superfície externa devido a ligações partidas ou substituições isomórficas na cela unitária. Em virtude disto, elas apresentam a propriedade de reagirem química e reversivelmente com cátions orgânicos, inorgânicos ou organometálicos, permitindo a intercalação de cátions geralmente acompanhados de suas águas de hidratação que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades dos argilominerais sem modificar a sua estrutura. Como consequência as argilas são matérias-primas extremamente versáteis pois podem apresentar uma grande variabilidade em suas propriedades, podendo, ser de muitas formas alteradas, visando determinados fins.

A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais tornando-os catalisadores para um grande número de reações industriais.

A vermiculita é um grupo de minerais que tem alta capacidade de troca de cátions e pode ser modificada para formar uma matriz porosa tendo centros ativos metálicos e/ou ácidos dispersos que então podem servir como catalisadores de elevada atividade e seletividade.

Não se tem conhecimento do uso industrial da vermiculita como catalisador. Para avaliar a atividade catalítica da vermiculita, escolhemos uma reação modelo de decomposição do peróxido de hidrogênio, pela facilidade de obter os dados experimentais.

O peróxido de hidrogênio é muito usado nas áreas de processamento de alimentos e freqüentemente na esterilização de produtos alimentícios para destruir organismos nocivos a baixas temperaturas, porém, após o processo, é necessário a sua remoção. Para este fim, comumente se usa um eficiente método de decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio na presença de substâncias catalisadoras, as quais permitirão esta decomposição na temperatura do processo com eficiência e maior rapidez, atuando pela abertura de novos caminhos de reação para os quais a energia de ativação é menor.

O estudo de substâncias catalisadoras para esta reação tem sido a meta de muitas pesquisas visando também obter produtos de atividade satisfatória e menor custo.

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade catalítica da vermiculita na decomposição do peróxido de hidrogênio. Neste trabalho verificamos o efeito da esfoliação, da troca catiônica, da calcinação, de diferentes granulometrias e determinamos os parâmetros cinéticos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Histórico

Há muitos séculos que os alquimistas sabiam que algumas substâncias tinham o poder de acelerar ou até mesmo possibilitar algumas reações químicas. Alguns exemplos históricos mais antigos que se tem conhecimento são o uso do ácido sulfúrico na produção do éter dietílico, desde o século XV e, do dióxido de nitrogênio na produção do ácido sulfúrico, desde o século XVII.

A partir da descoberta por H. Davy, em 1817, que um jato de hidrogênio sobre platina esponjosa tornava-a incandescente, o interesse por essas substâncias cresceu e. Em 1834, apareceu a primeira patente de catalisadores utilizando-se platina na oxidação do enxofre (S) para obter dióxido de enxofre (SO₂). (CIOLA, 1981; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Mitscherlich foi o primeiro cientista a tentar sistematizar e definir fenômenos de contato, verificando que essas substâncias não sofrem qualquer mudança e sim, que elas provocam reações. (CARDOSO, 1987).

Em 1835, J. Berzelius atribuiu uma força catalítica a estas substâncias e no início do século XX, Ostwald definiu o termo catalisador como sendo uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem estar presente nos produtos.

A partir de então o número de processos catalíticos de importância industrial tem crescido exponencialmente. As indústrias do petróleo e a petroquímica utilizam, em

larga escala, essas substâncias. Os estudos sobre catalisadores tem sido objeto de muitas pesquisas.

2.2 Características da Catálise

O catalisador atua nas etapas intermediárias, diminuindo a energia de ativação (E_a) da reação oferecendo um caminho mais fácil para que esta ocorra. Como consequência ele aumenta a velocidade da reação pois a constante de velocidade (K) depende exponencialmente desta energia (FORMOSINHO, 1982).

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2.1)$$

A Equação 2.1 é a equação de Arrhenius onde K_0 é o fator de frequência.

Graficamente pode-se determinar o valor de E_a pela inclinação da reta $\log(K)$ versus $1/T$ e o valor de K_0 pela interseção quando $T \rightarrow \infty$.

Os catalisadores apresentam uma série de propriedades fundamentais que justificam seu uso, como a seletividade e o abaixamento da energia de ativação aparente entre outras.

Algumas vezes um determinado reagente pode se transformar em produtos diferentes. Um catalisador específico pode, então, dirigir a reação em uma só direção favorecendo a produção da substância desejada. A esta propriedade dá-se o nome de seletividade.

O catalisador permite realizar as reações em temperaturas mais baixas porque o aumento da constante de velocidade, em decorrência da diminuição da energia de ativação é muitas vezes compensada pela diminuição da temperatura.

Ao catalisador, ainda são atribuídas as características de não ser alterado durante a reação química, não alterar o equilíbrio da reação e aumentar igual e proporcionalmente as velocidades da reação direta e da reação inversa.

Segundo Wittcoff e Reuben (1980) são raros os catalisadores que apresentam e seguem precisamente todas essas propriedades. Em catálise heterogênea, os catalisadores podem sinterizar, serem corroídos, mudarem de área específica e serem envenenados por reações químicas. É comum, então, a substituição total ou parcial e/ou regeneração dos catalisadores sólidos (SOUSA SANTOS, 1992).

Os tipos de sistemas catalíticos conhecidos são: catálise enzimática, catálise homogênea e catálise heterogênea.

A catálise enzimática, diferentemente dos outros dois tipos, utiliza catalisadores biológicos designados por enzimas. Seu mecanismo ainda não é completamente conhecido mas, acredita-se que a ação das enzimas se deve a locais ativos onde se podem ligar os reagentes.

Quanto as fases presentes, o sistema catalítico pode ser homogêneo ou heterogêneo.

Quando reagentes e catalisador formam um sistema monofásico tem-se um sistema homogêneo e o "catalisador atua como qualquer reagente na lei da velocidade de reação só diferindo dos reagentes por ser regenerado no decurso da reação".(FORMOSINHO, 1982).

A catálise heterogênea forma um sistema polifásico e “tem muitos aspectos em comum com a catálise enzimática devido ao fato de envolver também uma ligação dos reagentes ao catalisador”. (FORMOSINHO, 1982).

Segundo SOUZA SANTOS (1992) um conceito que deve ser lembrado é o de sítio ativo para os catalisadores sólidos, muito importante na catálise heterogênea. Não é toda a superfície do catalisador sólido que tem uma ação efetiva sobre a reação química. A reação se desenvolve sobre pontos ou regiões específicas da superfície do sólido, que são os sítios ativos. A velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios, os quais aumentam com a área específica ou total do catalisador. Todavia a área específica depende também do volume dos poros.

Para CARDOSO (1987) o caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, pois é ele que vai participar do mecanismo de reação e permitir, ou não, que a reação desejada ocorra.

2.3 Argilas como Catalisadores Industriais

As argilas são matérias-primas de grande versatilidade devido a gama de propriedades a elas atribuídas. Segundo SOUZA SANTOS e COELHO (1988) destacam-se as seguintes propriedades:

i - são constituídas por argilominerais que incluem diversas espécies mineralógicas;

ii - as diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes em virtude das estruturas cristalinas, das substituições isomórficas ou dos cátions trocáveis ;

iii - apresentam uma ampla faixa de propriedades físico-químicas, baixa granulometria, forma anisométrica das partículas com relação diâmetro/espessura (placas) ou comprimento/diâmetro variando numa ampla faixa de valores;

iv - são rochas naturalmente subdivididas, de pequeno diâmetro de partículas, levando a valores de área específica muito grandes, comparável com produtos industriais caros como negro de fumo e catalisadores sintéticos de craqueamento. É importante notar que certos argilominerais tem também uma área específica adicional e peculiar entre as camadas lamelares estruturais ou em canais abertos da estrutura cristalina que os confere uma "atividade superficial" natural muito grande;

v - encontram-se geralmente próximas às comunidades humanas atuais;

vi - podem ocorrer em depósitos grandes e bastante homogêneos. Apesar da possível variabilidade em propriedades, e as impurezas poderem ser facilmente separáveis, as argilas são materiais de propriedades constantes com pequeno desvio padrão, em torno da média aritmética;

vii - são dispersáveis em água (e em outros solventes) podendo dar suspensões instáveis ou estáveis com uma ampla faixa de propriedades reológicas.

Devido a essa versatilidade de propriedades, as argilas são matérias-primas de amplas possibilidades de aplicações nos processos industriais além de muito acessíveis e baratas.

Os grupos fundamentais com os quais são constituídos todos os tipos de estruturas de argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos

ou íons de oxigênio e de íons hidroxila ao redor de pequenos cátions. Estes cátions são principalmente Si^{-4} e Al^{-3} e ocasionalmente Fe^{-3} e Fe^{-2} nos grupos tetraédricos, e, Al^{-3} , Mg^{-2} , Fe^{-2} , Fe^{-3} , Ti^{-4} e algumas vezes Cr^{-3} , Mn^{-3} , Zn^{-2} e Li^{-} , nos grupos octaédricos. Geralmente ocorre um certo grau de substituição isomórfica (SOUSA SANTOS 1989).

Devido as substituições isomórficas, o argilomineral apresenta um desequilíbrio de cargas na sua estrutura cristalina, o qual o permite ter uma certa capacidade de troca de cátions que são mantidos fixos por forças eletrostáticas, geralmente em torno das arestas das partículas e nos planos basais. A troca catiônica é reversível e não traz modificações a estrutura cristalina.

A propriedade da troca catiônica permite a intercalação de cátions geralmente acompanhados de suas águas de hidratação que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do argilomineral, sem, no entanto, modificar a sua estrutura.

Alguns argilominerais constituem um conjunto de compostos naturais de intercalação bastante adequados para a preparação de outros compostos semelhantes. Esses compostos preparados possuem uma combinação de propriedades desejáveis.

SOUZA SANTOS (1992) afirma que os compostos de intercalação tem vantagens evidentes para a catálise heterogênea, pois podem fornecer uma matriz porosa com tamanho e distribuição de poros controlados e com centros ativos adequadamente dispersos. Isto pode permitir pensar em processos catalíticos com atividade e seletividade.

Segundo THOMAS (1982), as argilas intercaladas apresentam uma série de características desejáveis:

i - podem incorporar diferentes teores de água, dependendo do cátion intercalado e da força motriz do processo químico envolvido;

ii - podem ser convertidas de hidrofílicas para organofílicas e vice-versa;

iii - podem aceitar, além da água e dos cátions hidratados, diversos compostos intercalados em seus espaços interlamelares, como compostos orgânicos, cátions complexos e hidroxicátions;

iv - podem apresentar forte acidez de Brønsted ou de Lewis. Esta última pode ser elevada se a estrutura contiver centros elétron-aceptores;

v - a partir de argilas, podem ser preparados compostos com características de peneiras moleculares, chamadas de argilas pilarizadas, que são estáveis termicamente.

Muitas reações ocorrem nos espaços interlamelares e são muito influenciadas pelo cátion interlamelar.

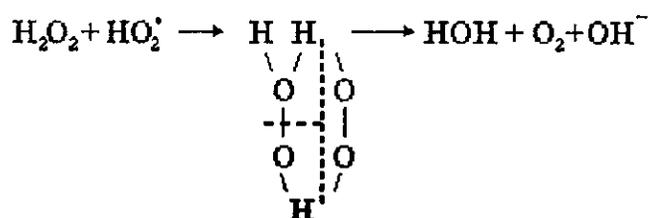
2.4 Vermiculita

ROSENBURG (1972) definiu vermiculita como sendo o nome dado a um grupo de minerais de estrutura lamelar e de clivagem basal, apresentando uma aparência de mica. É constituída principalmente por silicatos hidratados de magnésio e alumínio, contendo ferro em quantidades variáveis, podendo ocorrer na natureza como macro e micro cristais.

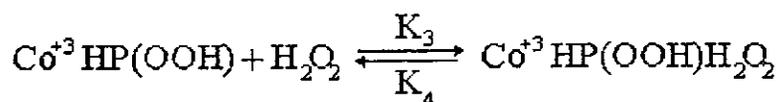
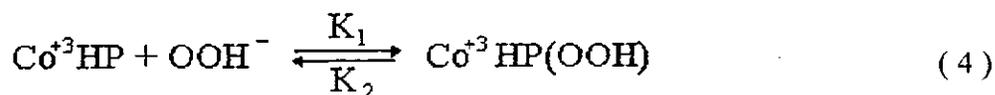
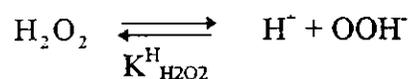
A fórmula química da célula unitária de uma vermiculita típica dada por Grim é (RUTHRUFF): *amo?*

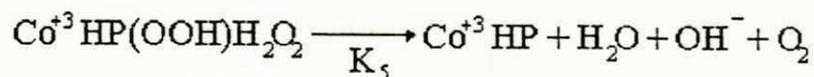


DUKE e HAAS (1960) estudaram a decomposição homogênea do H_2O_2 em soluções alcalinas e deste estudo propuseram o seguinte mecanismo para a reação:



A participação do catalisador no mecanismo de reação foi estudada por WALDMEIER e SIGEL (1972), ERLLENMEYER et al. (1968). Baseado em dados experimentais, nos quais usava como catalisador o complexo hematoporphyrin- $\text{Co}^{+3}(\text{Co}^{+3}\text{HP})$, WALDMEIER e SIGEL propuseram seguinte esquema de reação:





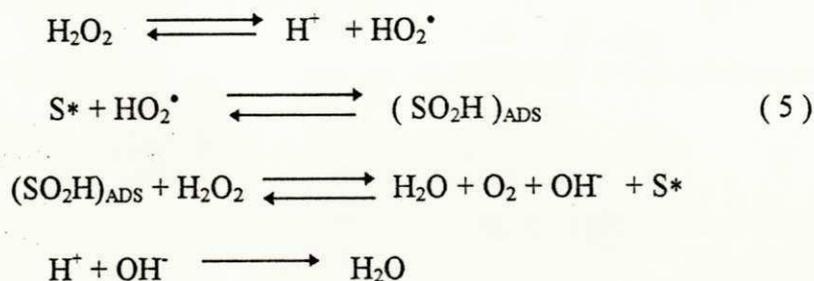
DUKE e HAAS (1960) formularam a dependência da velocidade de decomposição com a concentração total do peróxido ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{T}}$), a concentração total de íons hidróxidos ($[\text{OH}^-]_{\text{T}}$) e a constante específica de velocidade (K) resultando na Equação 2.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{T}}}{dt} = K [\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2'] \quad (2)$$

Decomposição em meio heterogêneo

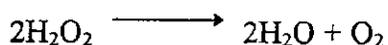
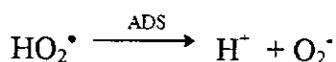
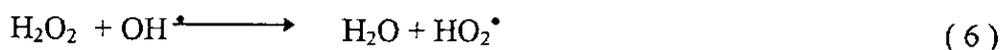
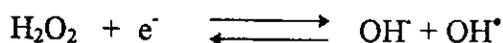
O mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio sobre óxidos metálicos foi estudado em alguns trabalhos.

KANUNGO (1978), estudando as propriedades físico-químicas de MnO_2 e $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ e sua relação com a atividade catalítica para decomposição do peróxido de hidrogênio, determinou uma reação em etapas para a decomposição do H_2O_2 :



Onde S^* é o sítio ativo Mn^{+4}

RADWAN e EL-HAMEED (1988) estudaram o comportamento dos sítios ativos na decomposição do H_2O_2 e descreveram o seguinte mecanismo de decomposição sobre os produtos de calcinação do permanganato de amônia:



O elétron móvel (e^-) cria um campo favorável para a reação redox.

KANUNGO (1979) e RADWAN e EL HAMEED (1990) encontraram diferentes caminhos para a reação de decomposição do H_2O_2 .

Segundo o mecanismo descrito por KANUNGO, a atividade se dá pela adsorção do ânion HO_2^\bullet sobre o sítio ativo, enquanto que, RADWAN e el HAMEED descreveu que a atividade se dá pela adsorção do peróxido sobre o sítio Mn^{+3} reduzido a Mn^{+4} produzindo radicais OH^- e OH^\bullet .

O mecanismo(5) descrito por KANUNGO é semelhante ao mecanismo(4) descrito por WALDMEIER e SIGÉL para sistemas homogêneos.

No trabalho de ARUTYUNYAN et al. (1989), no qual eles estudam a formação de radicais sobre a superfície de óxidos durante a decomposição de H_2O_2 , foi mostrado que estes radicais são o HO_2^\bullet no caso do SiO_2 e do $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ e, ânions O_2^\bullet no caso do ZnO .

Do trabalho de ARUTYUNYAN et al. podemos ver que os tipos de radicais que podem-se formar dependem do sistema catalítico utilizado. No trabalho de RADWAN e EL-HAMEED tem-se o Mn^{+4} como sítio ativo enquanto que no sistema utilizado por KANUNGO o sítio ativo é o Mn^{+3} . Possivelmente, é esta a razão de se ter mecanismos diferentes.

Todos os trabalhos, porém, são unânimes em afirmar a existência de íons peridroxil durante o processo.

PURI e KALRA (1968) estudando a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio sobre carvão ativado determinaram a influência do pH da superfície do carvão nesta decomposição e verificou que uma maior alcalinidade favorecia uma maior atividade do carvão.

ARUTYUNYAN et al. determinaram as energias de ativação na região de temperaturas entre 60 e 120°C encontrando valores de 7,4 e 8,8Kcal/mol para os catalisadores de SiO_2 e $Y-Al_2O_3$, respectivamente.

CORDEIRO (1990) calculou a energia de ativação aparente para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, usando os catalisadores de óxidos metálicos puros de ZnO , CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 e, mistos de $CuO-Nb_2O_5$ e $CuO-TiO_2$, encontrando valores de 16,4 , 33,3 , 31,2 , 30,0 , 18,0 e 17,5 Kcal/mol, respectivamente.

Também determinou método cinético de primeira ordem em relação ao peróxido de hidrogênio em concordância com os métodos experimentais segundo o modelo clássico de reação química de primeira ordem.

KEATING e ROZNER (1947) encontraram o valor de 12,9 Kcal/mol para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio sobre vidro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A amostra de vermiculita usada foi extraída da jazida de Massapê no município de Paulistana no estado do Piauí, fornecida pela profª Lígia Mª Campos Assunção (DEQ-UFPB).

Os produtos químicos usados foram: nitrato de cromo (III) $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, carbonato de sódio $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ e ácido nítrico $[\text{HNO}_3]$, da VETEC-Química fina LTDA.

3.2 Preparação das amostras

3.2.1 Classificação granulométrica

A argila, moída em almofariz, foi separada granulometricamente, usando-se peneiras ABNT, nas seguintes faixas :-80+100 malhas, -100+200 malhas, -200+270 malhas.

3.2.2 Esfoliação Térmica

Foram colocadas 5g de cada amostra, preparada no item 3.2.1, em forno pré-aquecido a 800°C com choque térmico e deixada por 5 minutos a esta temperatura. Depois as amostras foram colocadas para esfriar em dessecador a vácuo.

3.2.3 Troca Catiônica

A amostra de faixa granulométrica -100+200 malhas foi colocada em uma solução aquosa de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para realizada a troca catiônica por contato. As proporções usadas foram 12,5ml de água por grama de argila e usou-se as quantidades nominais de 35, 70, 140 e 200meq de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/100\text{g}$ de argila seca para se obter quatro amostras de diferentes teores de cromo. As misturas foram colocadas em erlenmeyeres de 500ml e postas assim em um banho termoestatizado de Fanem, MOD 102/1, a 70°C por 24 horas, em seguida foram filtradas, lavadas e colocadas para secar em estufa, por 24 horas, a temperatura de 100°C.

O mesmo procedimento foi usado para outros compostos utilizando Na_2CO_3 , HNO_3 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ao invés de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, porém, apenas na proporção nominal de 200meq/100g de argila seca, para efeito de comparação.

3.2.4 Calcinação

As amostras aqui usadas forma as obtidas no item 3.2.3 tratadas com 200meq de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/100\text{g}$ de argila seca ou com 200meq de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/100\text{g}$ de argila seca. A amostra, colocada em cadinho de porcelana, foi aquecida até a temperatura desejada, permanecendo assim por 5 minutos e depois retirada e colocada

para esfriar em dessecador a vácuo. A quantidade de amostra de cada teste foi de 5g e as temperaturas usadas no processo foram: 200, 400, 600 e 800°C. Obteve-se, então, quatro amostras de cada sal.

3.3 Testes da Atividade Catalítica da Vermiculita na reação de Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

Para os testes de atividade catalítica em escala de laboratório foi utilizado um equipamento, apresentado na figura 2 (anexo 2), constituído por:

medidor e controlador de temperatura

Constituído de termômetro de mercúrio para medidas de temperatura da mistura de reação e, banho termostático de circulação, marca “termostat”, com controlador de fluxo e termômetro de contato, escala -5°C a 105°C com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

reator de vidro

Foi utilizado um reator de vidro de forma cilíndrica com as seguintes características:

Parte superior com 2 orifícios:

orifício central para saída e coleta de oxigênio;

orifício lateral para entrada de alimentação (peróxido de hidrogênio)

Parte inferior:

Medindo 23 cm de comprimento e 8,5cm de diâmetro interno, com camisa de vidro para permitir a termostatização da mistura reagente mediante a transferência de calor com fluxo de água, fornecido pelo banho termostático.

agitador magnético

Agitador, marca Fanem, com ímã, usado para evitar a formação de gradientes locais de concentração e temperatura.

coletor de gás

Um tubo de vidro graduado com capacidade do 50ml, destinado a coleta de oxigênio.

nivelador

Recipiente conectado ao coletor de gás, contendo água, usado para efetuar a leitura do volume de oxigênio gerado à pressão atmosférica.

medidor de tempo

Utilizou-se um cronômetro Technos com precisão de 0,1 segundo.

condensador

Conectado ao reator pelo orifício central, para condensar qualquer vapor de água produzido que pudesse chegar ao coletor.

3.3.1 Efeito dos Fatores da Preparação das Amostras

Nestes teste, a solução aquosa 0,28M do peróxido de hidrogênio foi colocada no reator e aquecida a 45°C. A amostra foi adicionada à solução. O reator foi

imediatamente vedado e o cronômetro acionado. A mistura foi mantida sob agitação contínua e foram feitas medidas do volume de oxigênio gerado em intervalos de cinco minutos. As amostras usadas foram aquelas preparadas no item 3.2. A duração dos testes foi de 90 minutos.

3.3.1.1 Efeito da granulometria

Utilizando-se 1g de cada amostra, preparada no item 3.2.1, foi verificada a influência de cada granulometria na decomposição do peróxido de hidrogênio.

3.3.1.2 Efeito da Esfoliação Térmica

Utilizando-se 1g de cada amostra, preparada no item 3.2.2, foi verificada a influência de cada uma delas na decomposição do peróxido de hidrogênio.

3.3.1.3 Efeito da Quantidade de Cromo Trocado

Foi usado 1g das amostras, preparadas no item 3.2.3, com 35, 70, 140 e 200meq de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /100g de argila seca.

3.3.1.4 Efeito da Calcinação

Foi usado 1g de cada amostra tratada com sal de cromo e de cobalto, preparada no item 3.2.3, calcinadas em diferentes temperaturas (200, 400, 600 e 800°C).

3.3.1.5 Efeito do Tipo de Cátion Trocado

Usou-se 1g de cada amostra, preparada no item 3.2.3, com 200meq de cátions cromo, sódio, cobalto ou hidrogênio.

3.3.2 Determinação dos Parâmetros Cinéticos

A amostra utilizada nesses testes foi a argila, preparada no item 3.2.3, com 200meq de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/100\text{g}$ de argila seca. A solução aquosa do peróxido foi colocada no reator e aquecida até a temperatura da decomposição. A argila foi, então, adicionada a solução e o reator foi imediatamente vedado. O volume de oxigênio foi medido em intervalos de cinco minutos. Durante todo o processo a mistura foi mantida sob agitação.

3.3.2.1 Efeito da Temperatura de Reação

Verificou-se o efeito da temperatura de reação na velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio. utilizou-se uma mistura 0,28M de peróxido de hidrogênio com 1g de argila. As temperaturas testadas foram: 35, 40, 45 e 50°C.

3.3.2.2 Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

A decomposição foi medida a 45°C, usando-se as concentrações de 0,07M, 0,14M e 0,28M de peróxido de hidrogênio e 1g de argila.

3.3.3 Efeito das Adições Consecutivas de Peróxido de Hidrogênio

Após a decomposição total do peróxido de hidrogênio (a reação que antecede as adições encontra-se descrita no item 3.2.1) foi adicionado 5ml de peróxido e repetidas as medições.

3.3.4 Influência da Massa de Argila

A solução de peróxido de hidrogênio (0,28M) foi colocada no reator, aquecida a 45°C e mantida sob agitação constante. Nesta temperatura a argila foi adicionada e o reator fechado imediatamente. O volume de oxigênio produzido foi medido e esta medida foi usada para determinar a velocidade de decomposição do peróxido. O teste teve duração de 90 minutos, com medidas em intervalos de cinco minutos.

A amostra utilizada foi aquela, preparada no item 3.2.3, com 200meq de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e as quantidades usadas foram: 1,5g , 1,0g , 0,5g e 0,25g.

3.4 Ensaios de Caracterização das Amostras

As amostras foram analisadas por Difração de Raios-X e Análise Química e determinou-se a Área Específica dessas amostras.

3.4.1 Análise Química

Todas as amostras estudadas foram submetidas a análise química. As determinações foram feitas no Laboratório de Análises Minerais e Solos da Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE), DRN/Divisão de geologia/SAN, situado na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), segundo o método N° 88.

Foram determinados, através da espectrometria de absorção atômica, a perda a 1000°C, o resíduo insolúvel em HCl, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Cr₂O₃ e CoO.

3.4.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras de verm-Cr e Verm-Co calcinadas em diferentes temperaturas foram feitos usando o difratômetro de marca Scintag-X com filtro de Ni e radiação de CuK- α (Chemistry Department, University of Calgary, Canadá).

O método utilizado foi o da camada fina, com orientação das partículas obtida espalhando-se algumas gotas de uma suspensão aquosa da vermiculita sobre uma plaqueta de vidro que foi seca a temperatura ambiente.

Os difratogramas foram registrados na faixa de 2 até 30 graus de 2 θ obtendo-se o espaçamento d(001) das amostras de vermiculita.

Os resultados em percentuais eliminam a influência da quantidade de massa da amostra na intensidade das reflexões basais.

3.4.1 Área Específica

A área específica das amostras de Verm-Cr e Verm-Co foi determinada através do método desenvolvido por BRUNAUER, EMMET e TELLER (BET) utilizando o aparelho "Advanced Scientific Instrument RMX-100, do Chemistry Department, University of Calgary.

As isotermas de adsorção de nitrogênio, na temperatura de nitrogênio líquido, foram obtidas das amostras degasificadas a 200°C por meia hora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos dos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio sobre as amostras de catalisadores de vermiculita natural e modificada através da troca de cátions, da esfoliação térmica e da calcinação.

Estudou-se a influência de fatores como granulometria, esfoliação, temperatura de calcinação, teor de cátion trocado, tipo de cátion trocado, temperatura de reação, concentração do peróxido de hidrogênio, adição consecutiva desse peróxido e massa de catalisador.

Os resultados de análises químicas, área específica e difração de Raios-X também serão mostrados.

4.1 Caracterização das Amostras de Catalisadores

4.1.1 Análise Química

A tabela 1 (Anexo 1) apresenta a composição química das amostras de vermiculita estudada em relação a seus óxidos.

Na tabela 2 (retirada da tabela 1) encontram-se os valores referentes aos teores de óxidos de cromo, das amostras tratadas com diferentes quantidades de nitrato de cromo, e teores de óxidos de cobalto e sódio das amostras tratadas com 200meq de nitrato de cobalto /100g de argila seca e 200 meq de carbonato de sódio/100g de argila seca, respectivamente.

Tabela 2 - Análise química referente aos óxidos de cromo, de cobalto e de sódio nas amostras de vermiculita.

meq do cátion/100g de argila usado na troca	Teores dos óxidos analisados					
	Cr ₂ O ₃		CoO		Na ₂ O	
	%massa	meq/100g	%massa	meq/100g	%massa	meq/100g
0	0,17	6,83				0,027
35	0,74	29,09				
70	1,26	49,96				
140	2,43	96,17				
200	2,42	95,69	2,79	74,40	2,13	68,70

As figuras 3 e 4 foram construídas a partir da tabela 2 e representam a relação entre o teor de cromo usado na troca catiônica e a quantidade adsorvida pela argila, teor de cromo trocado e tipo de cátion, respectivamente.

Pode-se ver, na figura 3, que usando uma maior quantidade de cromo na troca por contato há uma maior quantidade de cromo trocado na argila. Além da quantidade de cátion adsorvido ser sempre menor do que o usado na troca, percebe-se que a argila não adsorveu quantidades superiores a 90 meq/100g de argila. Entretanto a

capacidade de troca de cátion (CTC) desta vermiculita, determinada por ASSUNÇÃO (1985) como sendo 140meq/100g de argila, não foi atingida.

A figura 3 relaciona as quantidades de cromo usadas na troca catiônica com as quantidades adsorvidas pela argila e nota-se uma certa estabilização na troca após 96meq de cromo adsorvidos. Os dados foram extraídos da tabela 2.

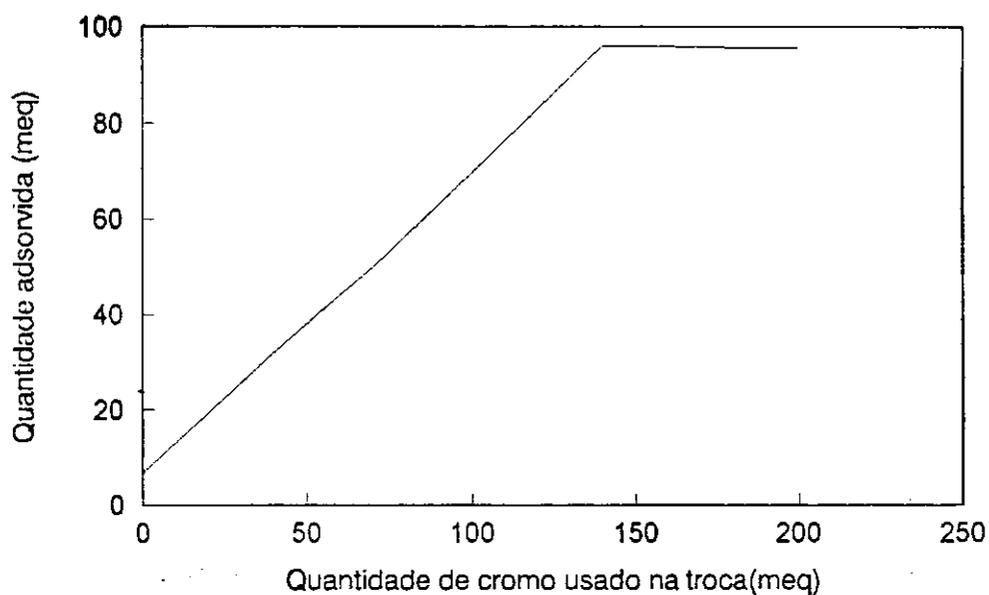


FIGURA 3 - Quantidades em miliequivalentes de óxido de cromo encontradas em 100g de amostra tratada com diferentes teores de nitrato de cromo.

A figura 4 mostra a influência do tipo de cátion usado na troca catiônica em relação a quantidade de cátion adsorvida.

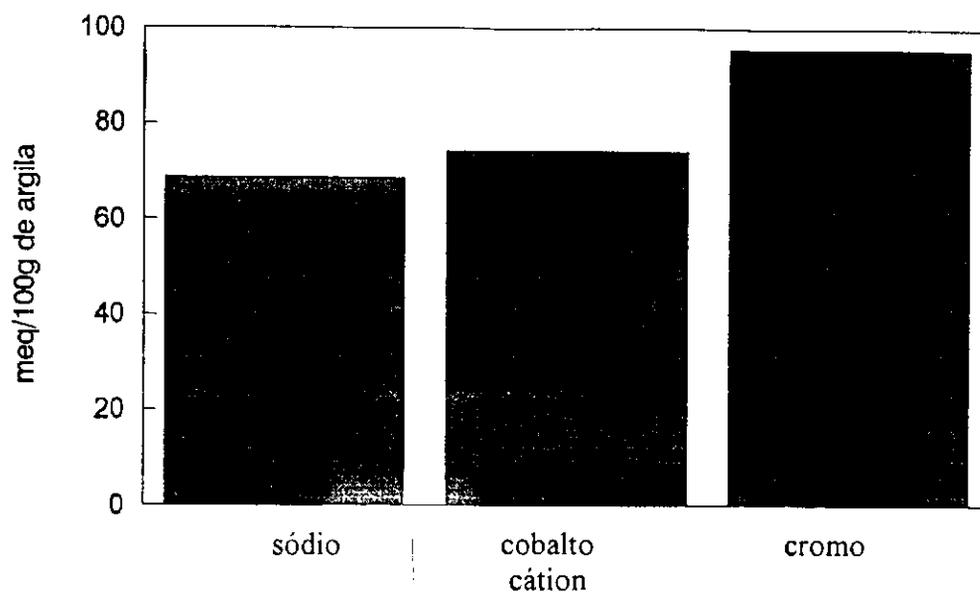


FIGURA 4 - Quantidade de cátion trocado em função do tipo usado.

Sabe-se que os cátions naturais da argila podem apresentar maior ou menor facilidade de troca e esta argila policatiônica apresenta potássio em sua estrutura, o qual é um cátion difícil de ser trocado. Isto pode ser visto na tabela 1, onde os valores de K_2O estão praticamente inalterados. Outros fatores, como o método da troca ou o tipo de ânion (NO_3^{-1}) também podem ter influenciado no fato de não se ter atingido a capacidade de troca de cátions total da argila.

Na tabela 3 estão listados os valores referentes aos óxidos de cromo e cobalto das amostras tratadas com 200meq de cromo/100g de argila seca e 200meq cobalto /100g de argila seca, secas a $100^{\circ}C$ e calcinadas nas temperaturas de 200, 400, 600 e $800^{\circ}C$.

Tabela 3. Análise química referente aos óxidos de cromo e cobalto da vermiculita seca a 100°C e calcinadas nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C.

	Temperatura de calcinação (°C)				
	100	200	400	600	800
Cr ₂ O ₃ (%massa)	2,03	2,10	1,90	2,10	2,28
CoO (%massa)	2,79	2,67	2,79	2,79	3,00

Da tabela 3 podemos concluir que o peso percentual de óxidos se apresenta praticamente constante até 600°C e que a 800°C há uma pequena elevação do teor dos óxidos. Isto pode ser explicado devido ao fato de que após 600°C a argila perde as hidroxilas (ASSUNÇÃO, 1985).

4.1.2 Difração de Raios-X

A tabela 4 apresenta os valores da porcentagem das intensidades das reflexões de 14, 10 e 9Å nas amostras de verm-Cr e verm-Co calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 4. Reflexões de 14, 10 e 9Å (em % das intensidades) nas amostras de verm-Cr e verm-Co calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Reflexão (d_{001})	INTENSIDADE(%)						
		100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	800°C
Verm-Cr	10Å	3,6	14,6		14,6		69,6	
	14Å	100	100		100		100	100
	9Å							45,9
Verm-Co	10 Å	13,9		12		15,2	29,3	100
	14 Å	100		100		100	100	
	9 Å							48,5

Estes resultados mostram um aumento percentual na intensidade do espaçamento basal de 10Å com o aumento da temperatura de calcinação. Isto significa que houve uma diminuição na distância interlamelar de 14Å. Na temperatura de 800°C a reflexão de 14Å desaparece e surge uma reflexão a 9Å.

Na figura 5, são comparadas a perda de água durante a calcinação, a partir dos dados da tabela 5, e a variação do espaço interlamelar, a partir dos dados da tabela 4.

n' devia falar em que consiste a tab. 5 ! aqui

Tabela 5. Perda de peso das amostras de verm-Cr durante a calcinação nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C.

Amostra	PERDA DE PESO(%)			
	200°C	400°C	600°C	800°C
Verm-Cr	3,44	13,87	9,03	13,55

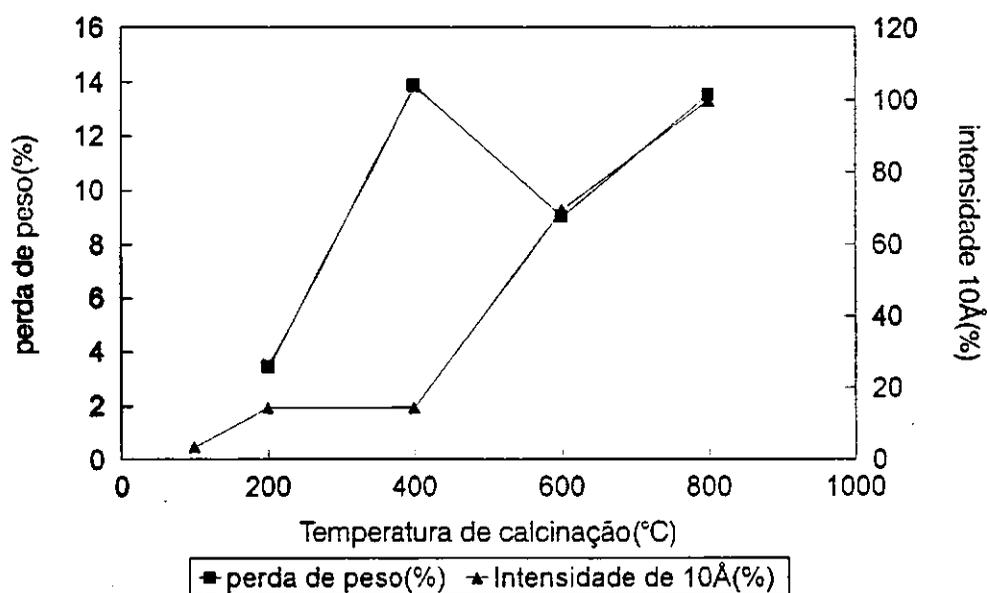


FIGURA 5 - Relação entre temperatura de calcinação, perda de peso e porcentagem da intensidade da reflexão de 10Å.

Com a perda crescente de água intercalada entre as lamelas do silicato há uma diminuição da distância interlamelar. O espaçamento de 10Å refere-se a vermiculita anidra e o espaçamento de 14Å a vermiculita hidratada. Após 400°C há também a perda

de hidroxilas. Esta perda provoca uma aproximação entre as camadas, culminando por destruir a estrutura da vermiculita. Este fenômeno ocorreu, na sua totalidade em torno de 800°C quando não mais existiu o espaçamento de 14Å e surgiu a reflexão de 9Å (indicativa do colapso da estrutura).

Como pode ser observado na figura 5, a diminuição do espaço interlamelar e a perda de água, com a temperatura de calcinação, apresentam comportamento complementar, embora haja uma discrepância na temperatura de calcinação de 400°C. Esta discrepância pode estar relacionada a transição do estado de oxidação do cromo.

Estas considerações são reforçadas pela análise térmica diferencial da amostra, feita por ASSUNÇÃO, quando identificava as reações ocorridas na vermiculita em diferentes temperaturas. Os resultados de ASSUNÇÃO mostram que a água líquida é perdida a 112°C, a água rígida coordenada aos cátions é perdida a 220°C, a desidroxilação da clorita se dá a 686°C e a 822°C ocorre a perda das últimas [OH] e a destruição da estrutura.

4.1.3 Área Específica

A tabela 6 apresenta os resultados das áreas específicas das amostras de vermiculita tratada com sais de cromo ou de cobalto na proporção de 140meq de sal/100g de argila e calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 6. Área específica das amostras de verm-Cr e verm-Co calcinadas em diferentes temperaturas

	ÁREA ESPECÍFICA(m ² /g)						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	800°C
Verm-Cr	26,6	19,7		4,0			4,6
Verm-Co	8,1	6,8			5,8	3,9	2,4
Verm-natural	6,5						

Com o aumento da temperatura de calcinação da amostra, podemos ver, na tabela 6, uma diminuição da área específica. Devido ao aumento da temperatura de calcinação e conseqüentemente a perda da água interlamelar há uma diminuição crescente da porosidade da vermiculita diminuindo a área específica em decorrência da aglomeração das partículas. Este resultado é reforçado com dados da difração de Raios-X o qual mostra a diminuição da distância de 14Å que é característica da vermiculita hidratada e aumento na intensidade da reflexão de 10Å própria da vermiculita anidra.

4.2 Atividades Catalíticas das Amostras de Catalisadores Preparados

Neste item, apresentam-se os resultados dos testes da atividade catalítica da vermiculita, variando-se os fatores de preparação das amostras.

4.2.1 Efeito da Granulometria

A figura 4.1 apresenta a atividade catalítica da vermiculita natural de faixas granulométricas [80-100], [100-200] e [200-270] malhas, em termos do volume de oxigênio produzido em função do tempo de reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. A atividade catalítica da vermiculita natural pode ser atribuída à presença de elementos de transição, como ferro e cromo, na mesma.

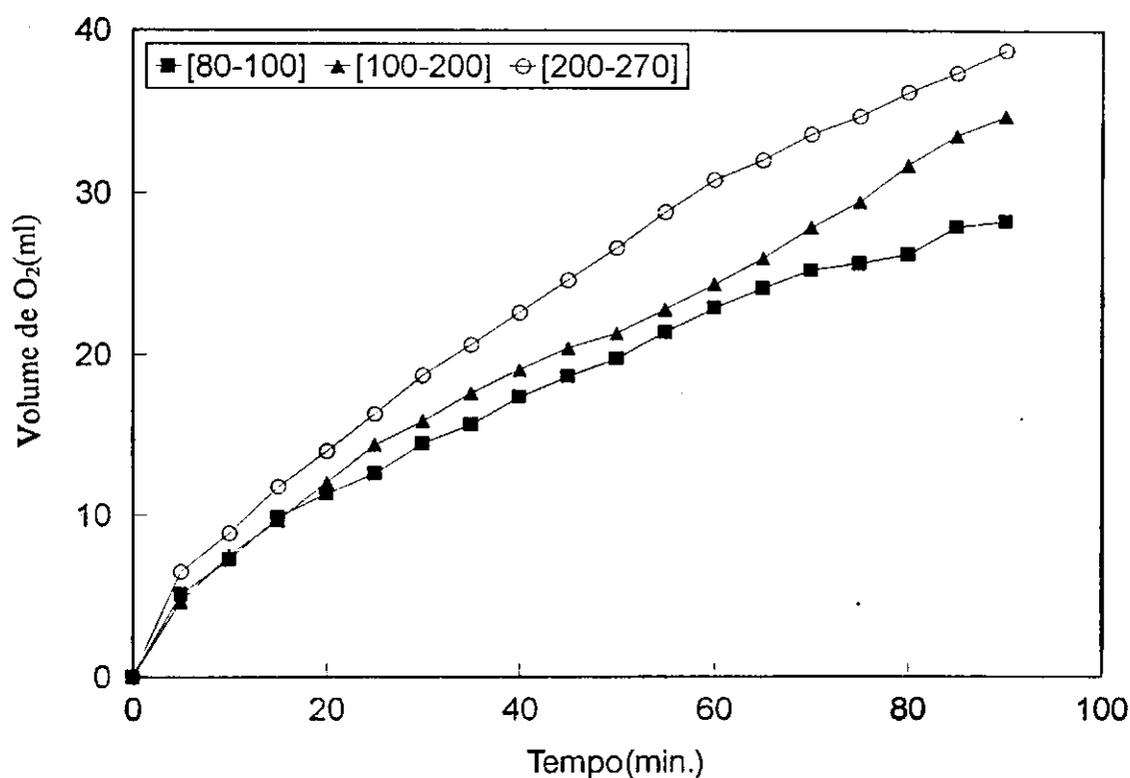


FIGURA 4.1 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo para diferentes granulometrias. $T=45^{\circ}\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$.

Também, nesta figura, podemos ver que uma maior granulometria ([80-100]) apresenta uma menor produção de oxigênio num dado espaço de tempo. Este resultado

está de acordo com o esperado, uma vez que uma maior granulometria implica em uma menor área específica das partículas do catalisador.

A diminuição do tamanho das partículas da argila, devido a quebra das celas unitárias do argilomineral, aumenta o número de sítios ativos pelo aumento da área específica.

4.2.2 Efeito da Esfoliação Térmica

A figura 4.2 apresenta a atividade catalítica das amostras de granulometrias diferentes, esfoliadas termicamente.

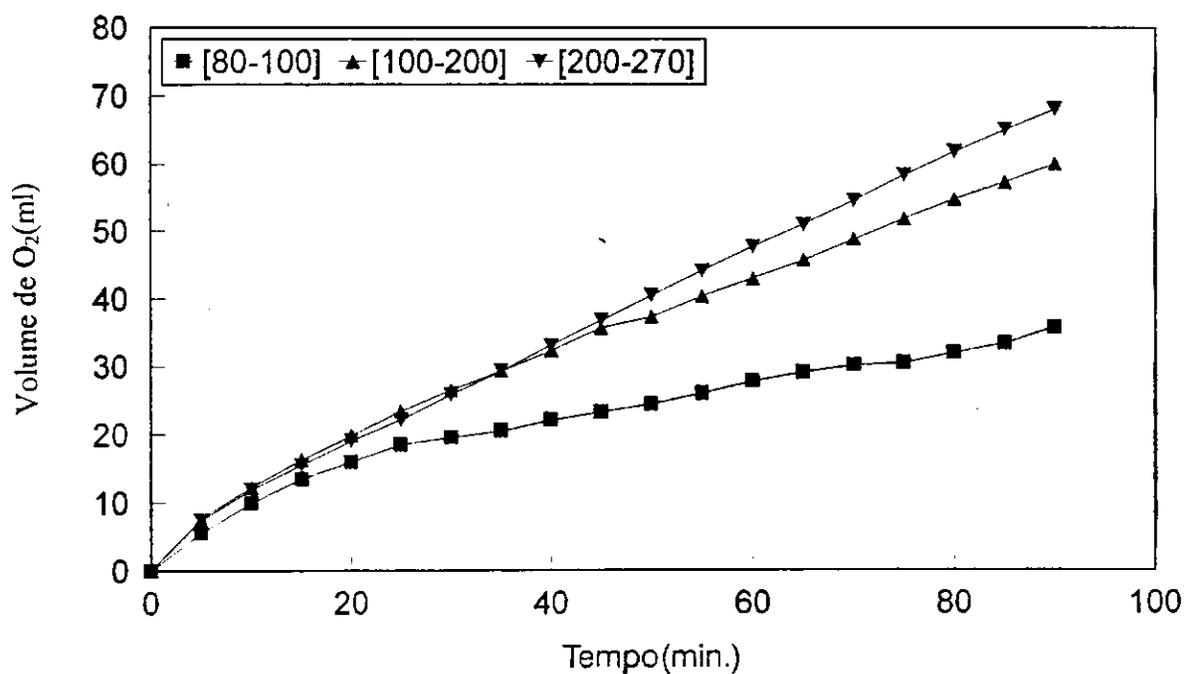


FIGURA 4.2 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo para diferentes granulometrias de amostras esfoliadas. $T=45^{\circ}\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$.

A partir das figuras 4.1 e 4.2, calculou-se as velocidades iniciais de conversão de peróxido de hidrogênio em oxigênio, na presença de amostras esfoliadas e não esfoliadas em diferentes granulometrias e, a partir da figura 4.3, estas velocidades são comparadas.

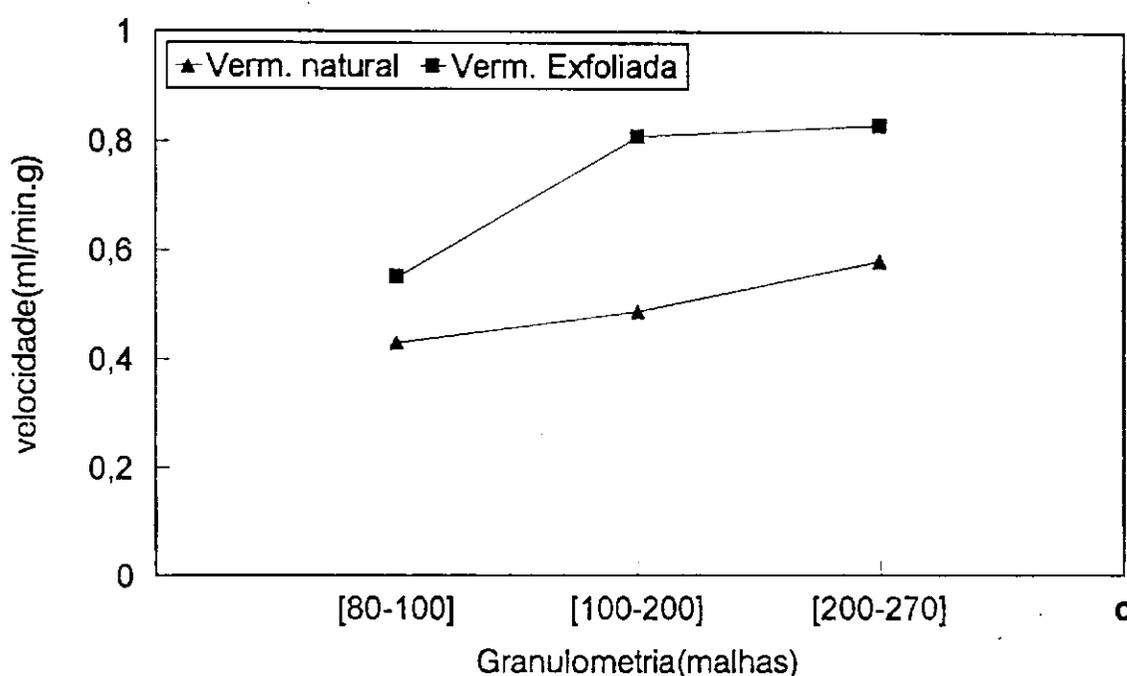


FIGURA 4.3 - Velocidade de produção de oxigênio em função da granulometria para amostras de vermiculita esfoliada e natural. $T=45^{\circ}\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$.

Podemos observar na figura 4.3, que a velocidade de conversão é mais alta para amostras esfoliadas, em cada faixa granulométrica estudada.

A atividade catalítica maior das amostras esfoliadas pode ser entendida pelo fato de que a esfoliação da argila confere a esta uma maior porosidade com o

afastamento das lamelas pela liberação “explosiva” da água interlamelar em forma de vapor. A maior porosidade favorece mais amplamente o contato entre o reagente e os sítios ativos existentes entre as lamelas do silicato, pois facilitará a difusão dentro dos poros do catalisador.

4.2.3 Vermiculita Natural e Vermiculita Cromo

Na figura 4.5, são comparadas as atividades da vermiculita natural e da vermiculita onde se fez a troca por cromo.

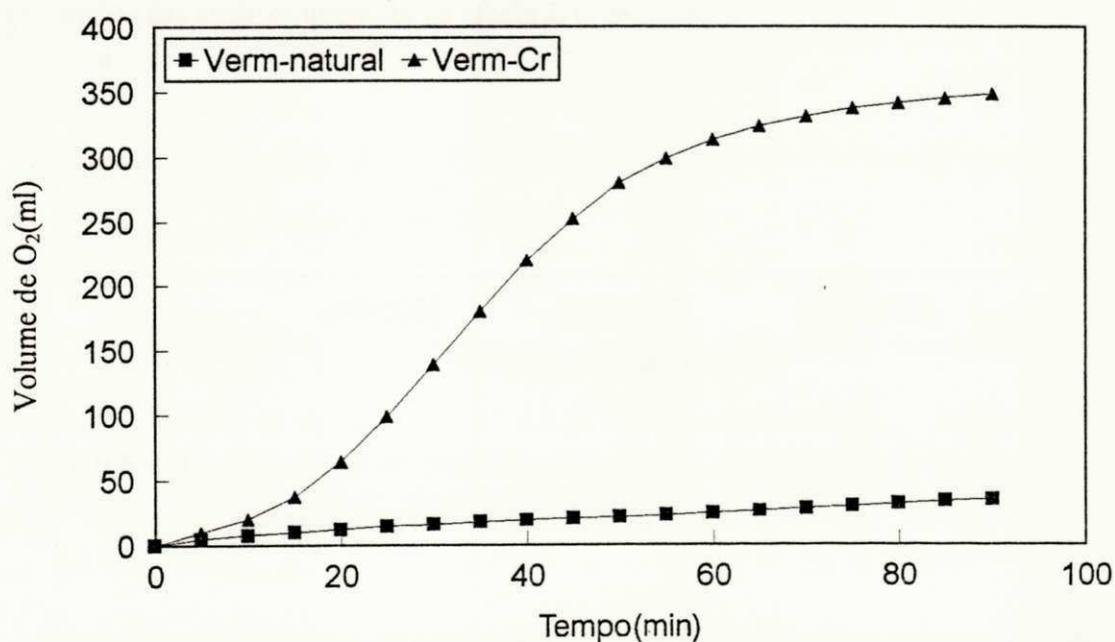


FIGURA 4.4 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo comparando a vermiculita natural e a vermiculita com os cátions trocados por cromo.
 $C=0,28M$, $T=45^{\circ}C$

Podemos observar que a presença do cátion cromo na vermiculita aumenta significativamente a sua atividade catalítica.

O cátion cromo, por ser um metal de transição, age como sítios redutores e oxidantes que são eficazes na decomposição do peróxido de hidrogênio.

4.2.4 Diferentes Teores de Cromo Trocado.

A figura 4.5 mostra a dependência entre o volume de oxigênio produzido e o teor de cromo trocado (Os números que se encontram na legenda da figura 4.5 são valores nominais utilizados no ensaio. O valor real adsorvido pela argila são dados pelos resultados das análises químicas na tabela 2.).

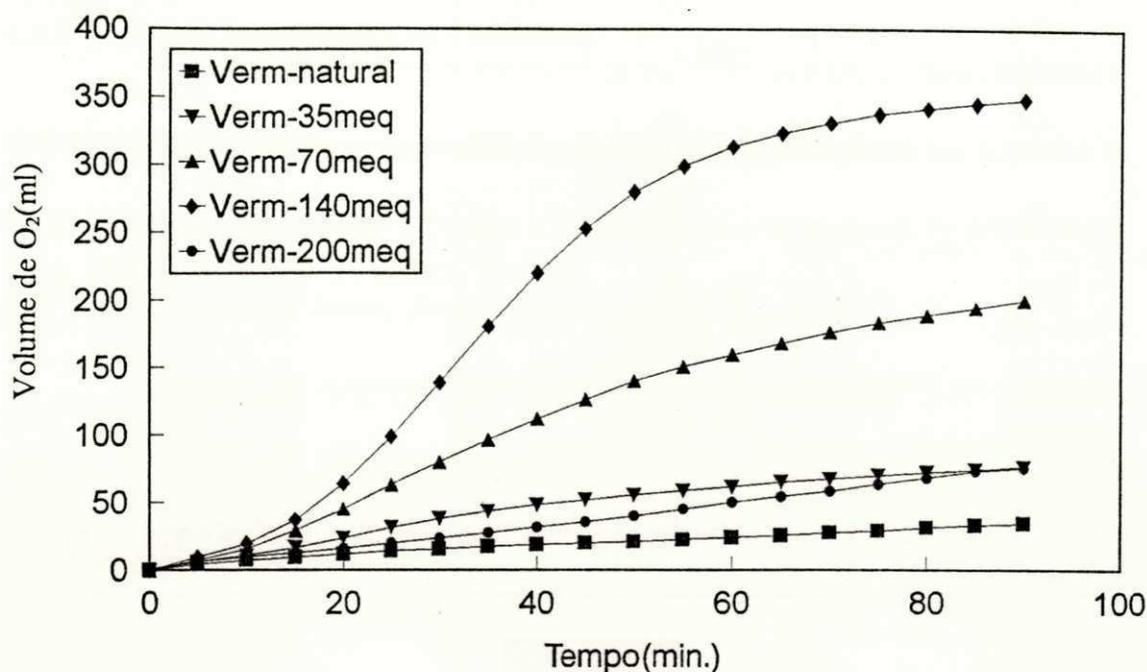


FIGURA 4.5 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo para diferentes teores de cromo trocados. $T=45^{\circ}\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$.

A medida que aumenta o teor de cromo trocado na vermiculita, de 35 até 140meq, verifica-se um aumento na sua atividade catalítica. Como pode-se ver, pela figura 1, as quantidades de cromo adsorvidas pela vermiculita são proporcionais às quantidades usadas até 140 meq de nitrato de cromo, portanto o aumento da atividade catalítica deve ser, logicamente, em virtude do aumento dos sítios ativos devido ao teor crescente de cromo.

Entretanto, após 140 meq, a quantidade de cromo adsorvida pela argila manteve-se constante e, ocorreu uma diminuição da atividade, para a amostra tratada

com 200meq de cromo. Isto é devido, possivelmente, as espécies oligoméricas que podem se formar por causa da alta concentração de cromo (LOPEZ et al., 1993).

4.2.5 Efeito da Temperatura de Calcinação

Para as amostras calcinadas, figuras 4.6 e 4.7, verificou-se um aumento na atividade da verm-Cr e da verm-Co com a calcinação até a temperatura de 400°C. Após 400°C, observa-se uma diminuição da atividade até 800°C.

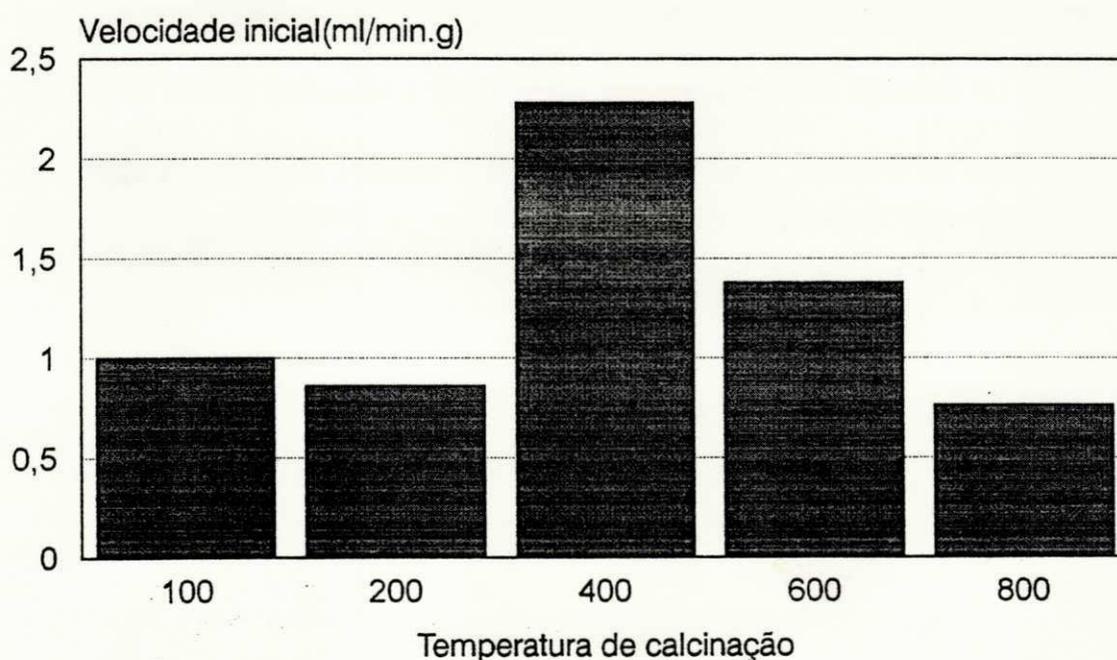
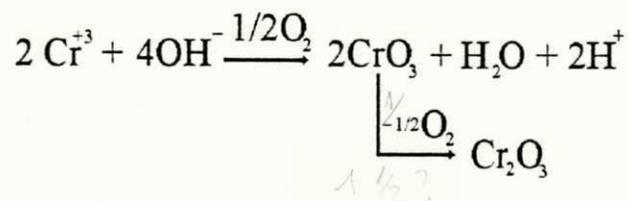


FIGURA 4.6 - Velocidade de produção de oxigênio em função da temperatura de calcinação para amostras de verm-Cr. T=45°C, m=1g, C=0,28M.

LOPEZ et al. (1993), estudando o comportamento do cromo no espaço interlamelar da montmorilonita calcinadas em diferentes temperaturas, afirmou que em

temperaturas de calcinação superiores a 300°C e inferiores a 600°C haveria segregação de óxido de cromo, de acordo com a reação:



Supõe-se, então, que com a calcinação da verm-Cr até 400°C o cromo, existente na argila, transforma-se em óxidos de cromo, cujo estado de oxidação seja o responsável pelo aumento da atividade da argila neste intervalo. Entretanto, a partir de 600°C, este fato não mais ocorre. Conjectura-se que a diminuição da porosidade da argila (devido a perda irreversível de água interlamelar e a desidroxilação ocorrida na argila após 600°C) bem como a perda total e irreversível de suas águas de hidratação e a destruição da estrutura próximo a 800°C, sejam a causa provável da diminuição da atividade em relação a vermiculita não calcinada.

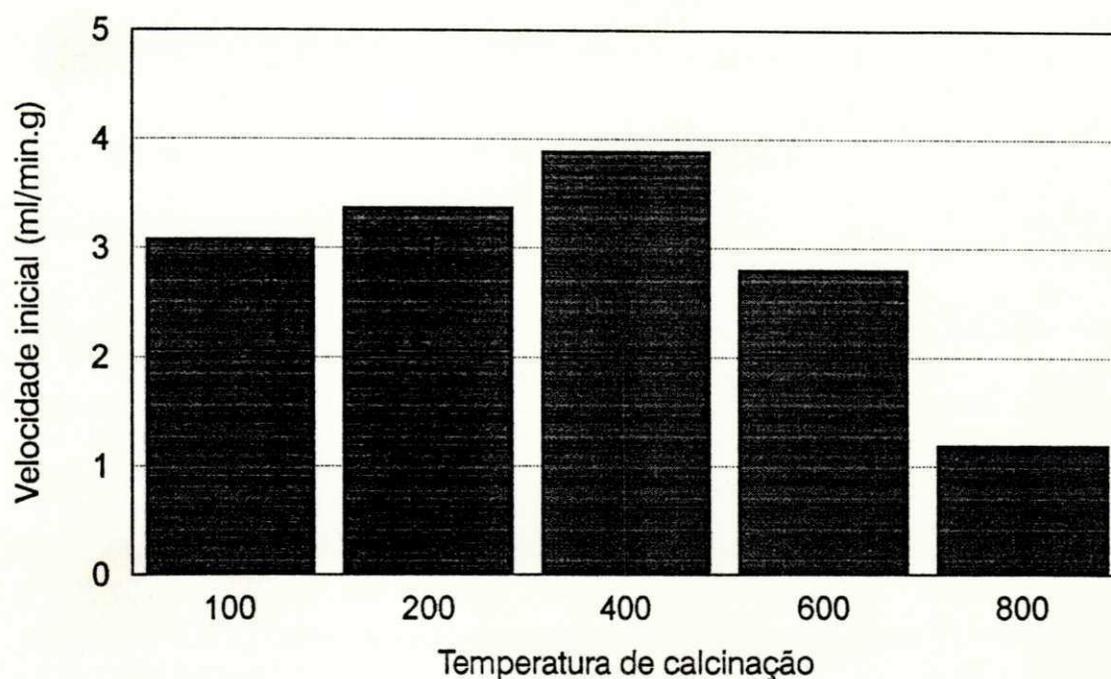


FIGURA 4.7 - Velocidade de produção de oxigênio em função da temperatura de calcinação para amostras de verm-Co calcinadas.

Pode-se ver, na figura 4.7, que a verm-Co apresenta comportamento similar a verm-Cr. Há aumento da atividade catalítica até 400°C e diminuição após 400°C, pois o cobalto também tem estado de oxidação variável.

4.2.6 Efeito dos Diferentes Cátions Trocados

A vermiculita com os cátions naturais trocados por cátions cromo ou cátions cobalto provoca uma maior produção de oxigênio no mesmo período de tempo quando relacionada a vermiculita com cátions sódio ou cátions hidrogênio. O hidrogênio acarreta uma diminuição acentuada no volume de oxigênio produzido com o tempo.

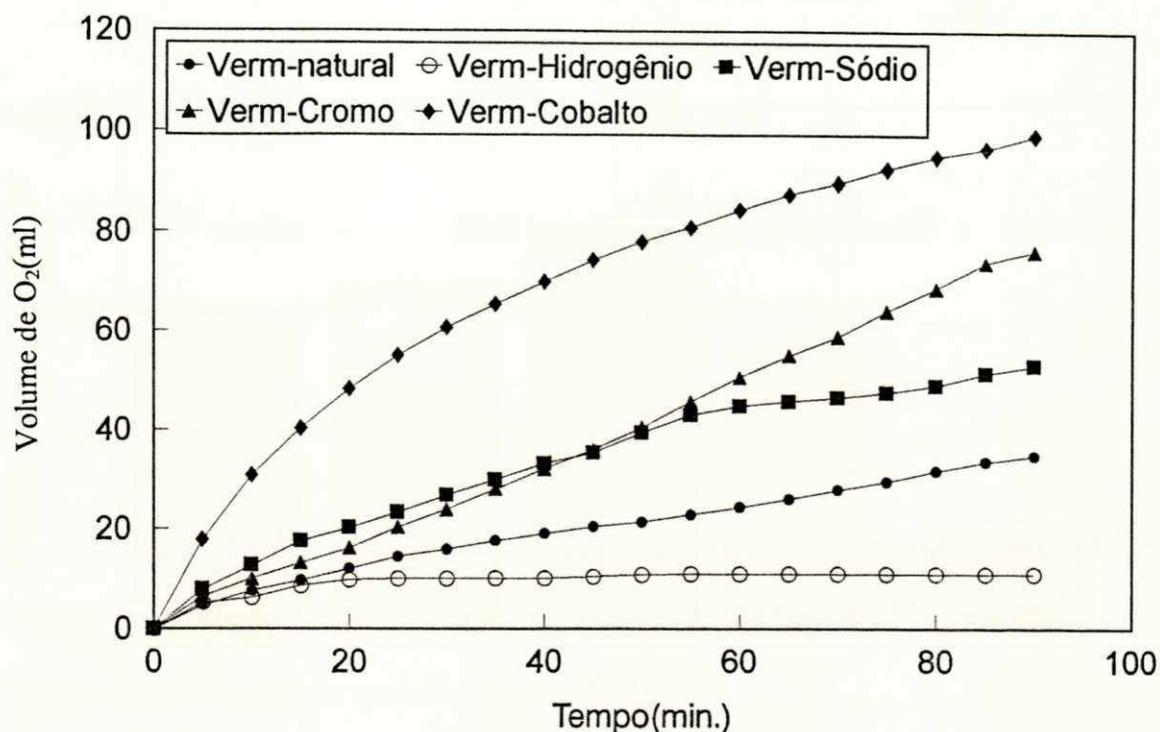


FIGURA 4.8 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo para diferentes cátions trocados. $T=45^{\circ}\text{C}$, $m=1\text{g}$, $C=0,28\text{M}$.

A troca dos cátions naturais da vermiculita por cátions cromo ou cátions cobalto favorece a criação de novos sítios ativos, pois o cromo e o cobalto são elementos de transição que podem, pelo mecanismo de redução-oxidação, catalisar as reações do tipo redox.

A influência do sódio em relação à vermiculita natural foi devido ao aumento do pH ($\text{pH}=9,2$) tornando o meio básico que é favorável a decomposição homogênea do peróxido (PURI e KALRA, 1968). O hidrogênio acarretou uma diminuição considerável da atividade da argila pois é sabido que o ácido penetra na estrutura da argila destruindo

os sítios ativos pela lixiviação de alumínio Este resultado pode ser comprovado pela diminuição do teor de alumina mostrado pela análise química (tabela 2).

4.2.7 Parâmetros Cinéticos

As reações foram feitas, em diferentes temperaturas e diferentes concentrações, com o objetivo de se determinar os parâmetros cinéticos.

4.2.8 Efeito da Temperatura de Reação

O efeito da temperatura de reação será verificado através dos gráficos de temperatura de reação versus volume de oxigênio produzido (figura 4.9) e velocidade de decomposição do peróxido versus $1/T$ (figura 4.10).

Observa-se, na figura 4.9, que o aumento de temperatura no processo, entre 35 e 50°C, aumenta o volume de oxigênio produzido.

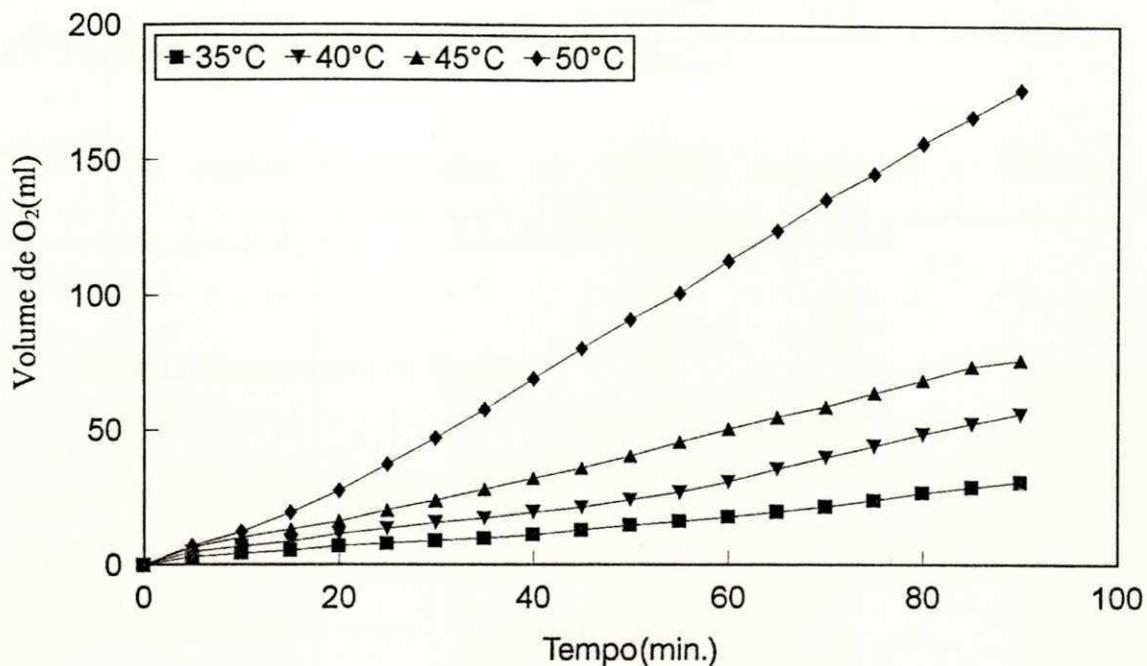


FIGURA 4.9 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo para diferentes temperaturas de reação. $m=1g$, $C=0,28M$.

A partir da figura 4.9, foram calculadas as velocidades iniciais (v_i) nas temperaturas estudadas e foi traçada a curva de Arrhenius usando o $\ln(v_i)$ versus $1/T$.

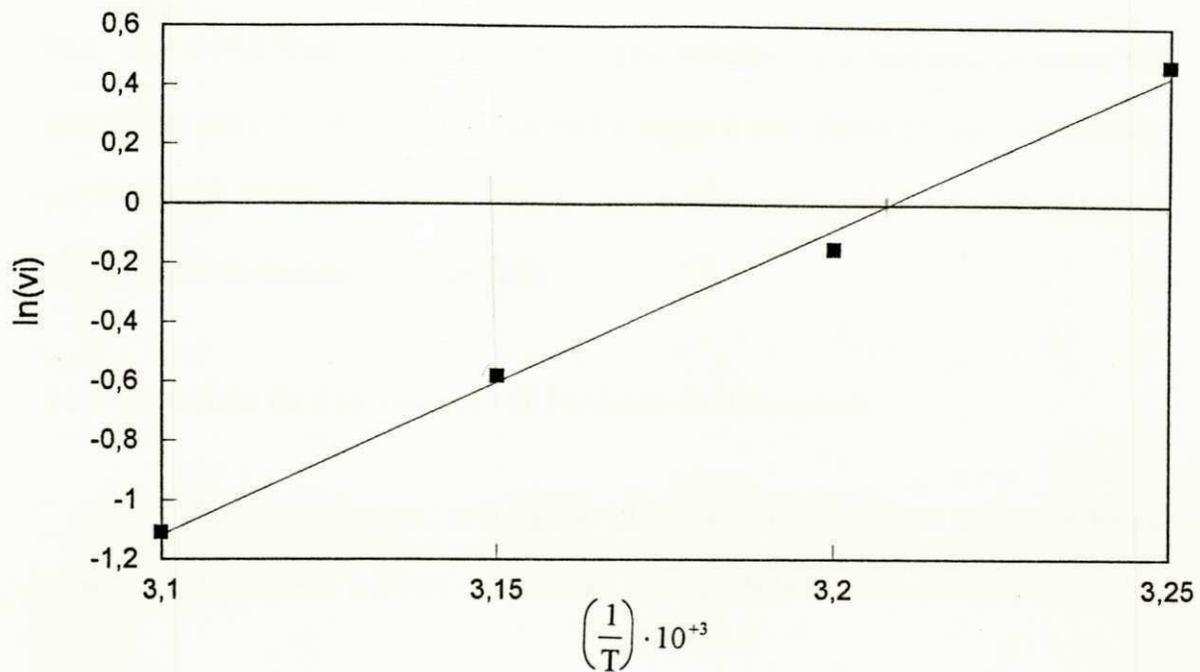


FIGURA 4.10 - Curva de Arrhenius.

Da curva de Arrhenius (Fig. 4.10) foi calculada a energia aparente de ativação (E_a) pela inclinação da reta $\ln(v_i)$ versus $1/T$.

$$\text{tg } \theta = 6,67$$

$$E_a = \text{tg } \theta \times R$$

$$R = 2 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 13,3 \text{ Kcal/mol}$$

Segundo KOHLER et al. (1975) o valor de E_a para decomposição espontânea do H_2O_2 foi na ordem de 18 Kcal/mol.

Comparando os valores obtidos por CORDEIRO (1990), 16,4, 33,3, 31,2, 30,0, 18,0 e 17,5 Kcal/mol, com o obtido neste trabalho, 13,3 Kcal/mol, podemos ver que, dentre estes, o valor de 13,3 Kcal/mol é menor e está abaixo do valor encontrado por KOHLER. Podemos concluir, então, que a vermiculita possui atividade catalítica para a reação de decomposição do H_2O_2 .

4.2.9 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Podemos observar, pela figura 4.11, que um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio acarreta um aumento na velocidade de produção de oxigênio.

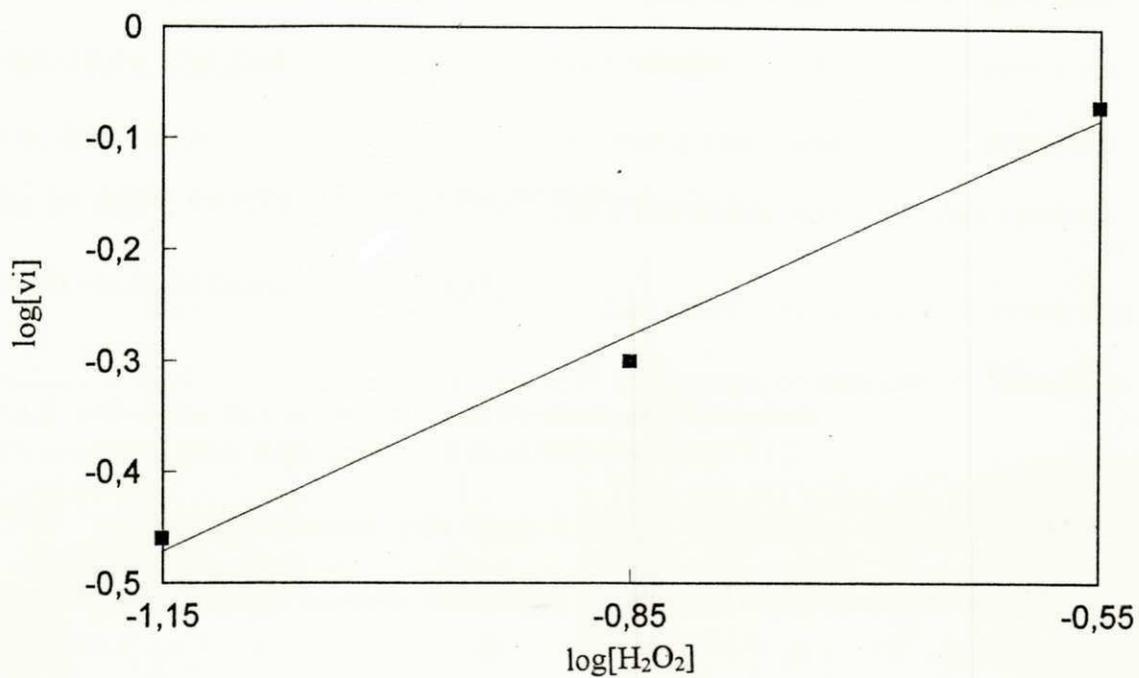


FIGURA 4.11 - Velocidade de produção de oxigênio em função da concentração de H₂O₂. (m=1g, T=45°C).

De acordo com a lei da velocidade de reação tem-se :

$$v = K [H_2O_2]^n$$

Em forma logarítmica esta expressão pode ser escrita como:

$$\log(v) = \log(K) + n \log[H_2O_2]$$

Na figura 4.11, pode ser observado o comportamento linear quando se plota $\log(v)$ versus $\log[H_2O_2]$. Calculando a inclinação da reta obteve-se o valor de 0,65, mostrando que se tem cinética de primeira ordem em relação a decomposição do peróxido de hidrogênio.

4.2.10 Efeito da Adição Consecutiva de H_2O_2 .

Para verificarmos o efeito da esfoliação química nas amostras de vermiculita durante a reação, usamos o método da adição consecutiva do peróxido de hidrogênio. Os resultados deste experimento são mostrados na Figura 4.12.

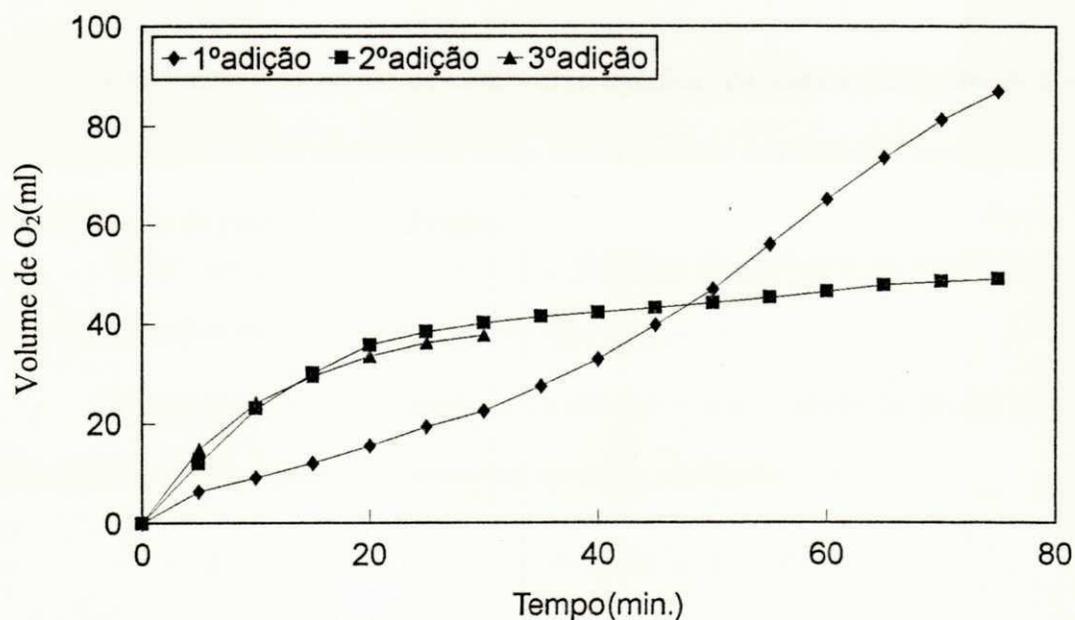


FIGURA 4.12-Volume de oxigênio produzido em função do tempo em três experimentos consecutivos com o mesmo catalisador. $T=45^{\circ}C$, $m=1g$.

Nesta figura, podemos observar que a velocidade inicial de decomposição do peróxido de hidrogênio na primeira adição é menor do que na segunda e terceira adições, isto acontece devido ao processo de esfoliação química que sofre a vermiculita pelo peróxido, conforme nos mostra o trabalho de WALKER e MILNE (1950) onde eles afirmam que a vermiculita esfolia marcadamente na presença de peróxido de hidrogênio.

Este aspecto não afeta negativamente o desempenho da vermiculita, ao contrário, contribui para aumentar sua atividade, devido ao aumento de sua porosidade com a esfoliação.

4.3 Influência da Massa de Catalisador na Velocidade de Decomposição do H_2O_2 .

Um aumento na massa de catalisador significa um aumento do número dos sítios ativos e o aumento no número dos sítios ativos provoca um aumento na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio.

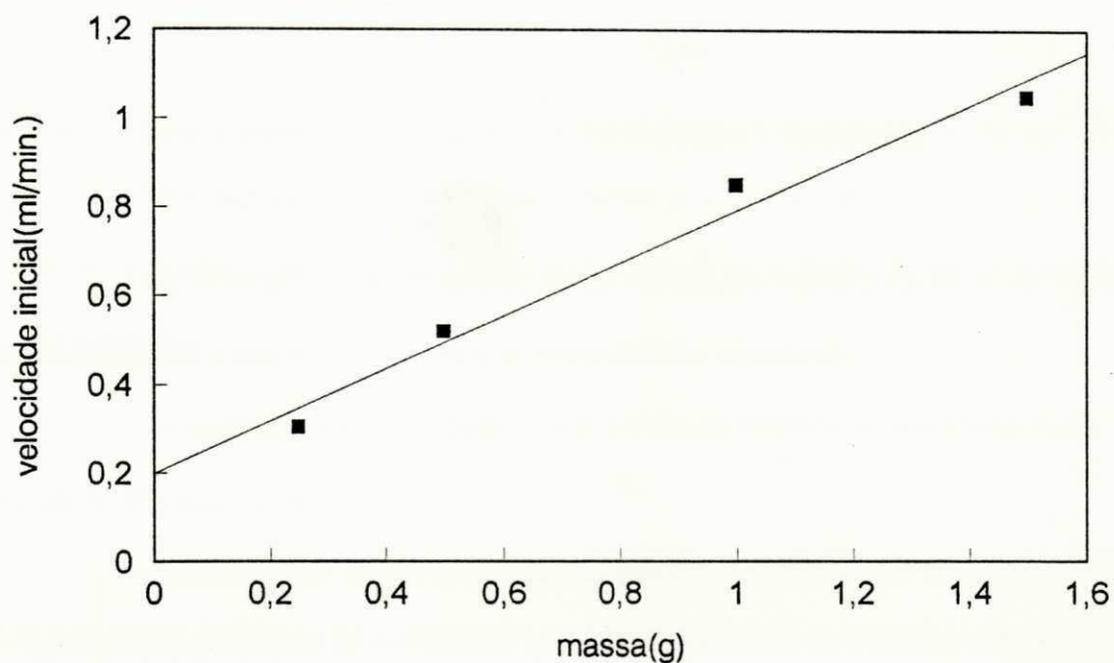


FIGURA 4.13- Velocidade de produção do oxigênio em função da massa de catalisador.
 $T=45^{\circ}\text{C}$, $C=0,28\text{M}$.

Observa-se, na figura 4.13, o valor velocidade de produção de oxigênio, sem a presença de catalisador, como sendo 0,2 ml/min.

A linearidade entre a massa de catalisador e a velocidade de produção de oxigênio justifica a homogeneidade dos sítios ativos no catalisador.

5. CONCLUSÃO

Dentre os tratamentos aos quais submetemos a vermiculita, pode ser dito que:

- a diminuição da granulometria da vermiculita (dentro da faixa -80+270, malhas) aumenta a sua atividade com o aumento da área superficial;

- o aumento da porosidade com a esfoliação térmica e/ou química eleva a atividade catalítica da vermiculita;

- para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em particular, a troca dos cátions naturais da vermiculita por cátions metálicos de transição mostrou ser eficiente;

- a diminuição da atividade na amostra tratada com 200meq de cromo em comparação com a amostra tratada com 140meq é devido, possivelmente, as espécies diméricas e triméricas que podem se formar em virtude da concentração mais alta de cátions, concordando com o que se tem na literatura(LOPEZ et al., 1993).

- a calcinação da vermiculita a 400°C aumentou consideravelmente a sua atividade em virtude da modificação dos estados de oxidação dos cátions de transição, esta transformação já havia sido demonstrada por LOPEZ et al. (1993).

Tendo em vista o abaixamento da energia de ativação aparente para a reação em estudo na presença de verm-Cr em relação a decomposição espontânea (de 18 para 13,3 Kcal/mol), pode-se dizer que a verm-Cr age como catalisador para decomposição do peróxido de hidrogênio.

A determinação da ordem de reação equivalente a unidade está de acordo com os trabalhos da literatura estudados.

6. SUGESTÕES

Verificar o efeito da esfoliação térmica em amostras de verm-Cr.

Verificar o efeito de granulometrias menores do que 270 malhas.

Verificar o efeito da troca catiônica por mais tempo e a temperatura ambiente para verificar esse efeito na oligomerização.

Fazer ATD e ATG das amostras de verm-Cr e do nitrato de cromo para verificar as temperaturas que ocorrem reações químicas.

7. Bibliografia

- ABEL, E. - **Kinetics of decomposition of hydrogen Peroxide**, Journal of catalyses 83, 1952.
- ARUTYUNYAN, A. Zh, GAZARYAN, K. G., GARIBYAN, T. A., GRIGORYAN, G. L. e NALBANDYAN, A. B. - **Formation of Radicals on the Surface of Oxides During Decomposition of H₂O₂**, Plenum Publishing Corporation, 1989.
- ASSUNÇÃO, L. M. C. - **Estudo da Expansão e Caracterização de Vermiculitas Nordestinas**, Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1985.
- BARSHAD, I. - **The Nature of Lattice Expansion and its Relation to Hydration in Montmorillonite and Vermiculite**, University of California, Berkeley, California.
- CARDOSO, D. - **Introdução a Catálise Heterogênea**, UFSCar, São Carlos, São Paulo, 1987.
- CIOLA, R. - **Fundamentos da Catálise**, Editora da USP, São Paulo, 1981.
- CORDEIRO, M. W. N. - **Decomposição Catalítica do Peróxido de Hidrogênio sobre Catalisadores de ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂, CuO-Nb₂O₅ e CuO-TiO₂**, dissertação de mestrado, UFPB, 1990.
- DUKE, F. R. e HAAS, T. W.. **The homogeneous Base Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide**, Journal of Catalyses, Vol. 65, 1960.

- ERLENMEYER, H., FLIERL, C. e SIGEL, H. - **On the Kinetics and Mechanism of the Reactions of Hydrogen Peroxide with Hydrazine or Hydroxylamine, Catalyzed by Cu^{+2} -2,2'-Bipyridyl Complex**, University of Basel, Basel, Switzerland, 1968.
- ERNEST Jr., W. S., HAVENS, I.F. e WILSON, H. H. - **Effects of the Exchangeable Ion on the Dehydration Properties of Vermiculite**, Department of Engineering, Clemson College, Clemson, South Carolina.
- FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R. - **Catálise Heterogênea**, Editora da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- FORMOSINHO, S. J. - **Fundamentos de Cinética Química**, Editora da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.
- KANUNGO, S. B. - **Physicochemical Properties of MnO_2 and MnO_2 -CuO and their Relationship with the Catalytic Activity for H_2O_2 Decomposition and CO Oxidation**, journal of Catalysis, 58, 419-435, 1979.
- KEATING, K. B. e ROZNER, A. G. - **Decomposition of Hydrogen Peroxide on Glass**, Journal of Physical Chemistry, abril, 15, 3658-3660, 1965.
- KOHLER, J. T. ALTOMARE, R. E. e KITTRELL, J. R. - **Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Manganese-Alumina**, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. Vol. 14, N°1, 1975.
- LOPEZ, A. J., RODRIGUEZ, J. M., PASTOR, P. O., TORRES, P.M. e CASTELLON, E. R. - **Pillared Clays Prepared from the Reaction of Chromium Acetate with Montmorillonite**, Clay and Clays Minerals, Vol. 41, N°3, 328-334, 1993.
- PURI, B. R. e KARLA, K. C. - **Studies in Reactions of Carbon: Part II - Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide**, Indian J. Chemical, Vol. 7, fevereiro de 1969.

- RADWAN, F. M. e EL-HAMEED, A. M. - **A Study of Active Sites for the H₂O₂ Decomposition on Calcination Products of Ammonium Permanganate**, Z. Phys. Chemie, Leipzig, 271, 6. S.1169-1174, 1990.
- ROSENBERG, J. P. - **Estudo de Vermiculitas Brasileiras**, Tese de doutoramento, USP, São Paulo, 1992.
- RUTHRUFF, R. F. - **Vermiculite and Hydrobiotite**, Chempats Incorporated, Wilmington, Delaware.
- SOUSA SANTOS, P. - **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda., Vol. 1, São Paulo, 1989.
- SOUSA SANTOS, P. - **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda., Vol. 2, São Paulo, 1992.
- SOUSA SANTOS, P. - **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda., Vol. 3, São Paulo, 1992.
- SOUSA SANTOS, P. e COELHO, A. C. V.. - **Argilas como Catalisadores Industriais**, 1ª parte, Revista Brasileira de Engenharia Química, Vol. 11, Nº2, maio de 1988.
- SOUSA SANTOS, P. e COELHO, A. C. V.. - **Ensaio para Delaminação de uma Vermiculita Brasileira Tratada com Cloreto de Lítio**, Revista Cerâmica, 30(179), novembro de 1984.
- SOUSA SANTOS, P. e COELHO, A. C. V.. - **Propriedades Catalíticas dos Argilominerais**, 2ª parte, Boletim Técnico da Petrobrás. Vol. 31 (2:143-151), Rio de Janeiro, abril/junho de 1988.
- SOUSA SANTOS, P. e NAVAJAS, R. - **Estudos sobre a Piroexpansão de Vermiculitas Brasileiras**, Revista Cerâmica, 27(143), novembro de 1981.

- SOUSA SANTOS, P. e NAVAJAS, R.. - **Estudo Comparativo da Piroexpansão de Algumas Vermiculitas Brasileiras em Escala de Laboratório**, I Reunião Latino-Americana de Mineralogia, São Paulo, 1977.
- SOUSA SANTOS, P. e RIEGO, A. R. - **Effect of Lithium Treatment on the Bulk Densities of Exfoliated Vermiculite**, USP e IPT, São Paulo.
- SPALEK, O., BALEJ, J. e PASEKA, I.. - **Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solutions**, Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Czechoslovak, 1981.
- THOMAS, J. M. - **Sheet Silicate Intercalates, New Agents for Unusual Chemical Conversions**, In: Whittingham, M. S. e Jacobson, A. J., Ed. Intercalation Chemistry, New York, Academic Press, 1982.
- WALDMEIER, P. e SIGEL, H. - **Metal Ions and Hydrogen Peroxide on the Kinetics and Mechanism of the Catalase-Like Activity of Cobalt(III)Hematoporphyrin**, American Chemical Society, Vol. 11, N°9, 1972.
- WALKER, G. F. e MILNE, M. A.. - **Hydration of Vermiculite Saturated with Various Cations**, Macauley Institute for Soil Research, Aberdeen, Scotland, 1950.

Tabela 1 - Análise química das amostras de vermiculita natural, esfoliada e submetida a troca catiônica.

determinações	Amostras								
	Vermiculita		Verm-Cr (meq Cr/100g)				Verm-Co	Verm-Na	Verm-H
	Nat	Esfoliada	35	70	140	200			
(%)									
Perda a 1000°C	17,92	6,20	15,31	15,37	14,87	14,21	16,60	15,81	15,78
R.I. (em HCl)	37,76	44,60	39,56	39,92	40,14	39,68	36,90	38,96	40,50
SiO ₂	35,82	39,53	35,52	34,98	36,42	36,96	35,40	35,62	36,48
Al ₂ O ₃	11,80	12,60	11,00	12,50	13,50	14,70	12,14	11,00	9,83
Fe ₂ O ₃	3,89	4,42	4,17	4,18	4,18	4,13	4,86	3,95	4,18
CaO	3,75	6,48	5,65	4,72	3,88	1,88	3,06	5,83	5,13
MgO	24,86	28,52	25,18	24,67	22,18	23,04	23,20	23,14	25,92
Na ₂ O	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	2,13	0,01
K ₂ O	1,26	2,08	2,20	2,16	2,11	2,23	1,55	1,85	2,00
Cr ₂ O ₃	0,17	0,17	0,74	1,26	2,43	2,42	—	0,17	0,17
CoO	—	—	—	—	—	—	2,79	—	—

* R.I. (em HCl) significa resíduo insolúvel em HCl.

Tabela 7 - Análise química das amostras de vermiculita-cromo e vermiculita-cobalto calcinadas em diferentes temperaturas.

		Temperatura de Calcinação (°C)									
Determinações	(%)	Vermiculita-Cromo					Vermiculita Cobalto				
		100	200	400	600	800	100	200	400	600	800
Perda	a	15,72	16,46	13,98	9,40	3,32	16,60	16,39	18,09	12,90	3,32
1000°C											
R.I. (em HCl)		39,64	39,64	41,82	44,06	47,66	36,90	36,90	36,72	39,02	43,82
SiO ₂		35,46	36,36	35,40	38,96	42,64	35,40	35,12	35,80	36,94	40,90
Al ₂ O ₃		12,77	12,47	13,00	14,90	15,00	12,14	11,27	11,74	13,24	13,80
Fe ₂ O ₃		5,43	5,43	5,43	5,70	5,43	4,86	5,43	4,86	4,86	5,70
CaO		3,47	2,78	3,47	3,06	3,06	3,06	3,47	3,47	3,06	3,47
MgO		23,17	22,66	24,96	23,90	26,14	23,20	23,66	21,19	24,12	27,23
Na ₂ O		0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,10	0,08	0,04	0,04
K ₂ O		1,44	1,38	1,32	1,44	1,59	1,55	1,69	1,78	1,85	2,04
Cr ₂ O ₃		2,03	2,10	1,90	2,10	2,28					
CoO							2,79	2,67	2,79	2,79	3,00

* R.I. (em HCl) significa resíduo insolúvel em HCl.

Tabela 8 - Medidas experimentais do volume de oxigênio produzido em função do tempo para amostras de vermiculita natural e exfoliada em diferentes granulometrias.

Volume de Oxigênio Produzido (ml)						
tempo (min)	Vermiculita Natural			Vermiculita esfoliada		
	[-80+100]	[-100+200]	[-200+270]	[-80+100]	[-100+200]	[-200+270]
25	12,60	14,40	16,95	18,55	23,45	22,20
30	14,45	15,85	19,40	19,60	26,55	25,90
35	15,65	17,60	21,30	20,55	29,35	29,35
40	17,35	19,05	23,20	22,15	32,35	33,15
45	18,65	20,40	24,90	23,3	35,70	36,85
50	19,75	21,30	26,75	24,45	37,30	40,50
55	21,40	22,80	28,65	26,00	40,35	44,10
60	22,90	24,35	30,50	27,85	43,30	47,70
65	24,10	25,95	31,75	29,10	45,65	50,95
70	25,20	27,85	33,15	30,20	48,75	54,55
75	25,65	29,45	34,15	30,55	51,80	58,30
80	26,20	31,70	35,45	32,00	54,70	61,85
85	27,90	33,50	36,70	33,45	57,25	65,15
90	28,25	34,70	37,95	35,80	60,00	68,15

Tabela 9 - Medidas do volume de oxigênio produzido em função do tempo para amostras de verm-Cr(200meq) e Verm-Co calcinadas nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C.

Volume de oxigênio(ml)								
Tempo (min.)	Verm-Cr				Verm-Co			
	200	400	600	800	200	400	600	800
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	6,60	11,67	8,35	5,00	19,40	23,10	16,20	6,40
10	8,60	22,80	13,80	7,65	33,70	38,90	28,00	11,90
15	10,60	32,35	18,45	9,20	44,10	51,60	38,20	18,00
20	13,05	42,65	22,80	10,06	50,30	60,40	37,30	23,20
25	14,50	52,55	26,05	12,25	56,70	67,60	45,50	27,40
30	16,45	61,40	29,25	13,40	63,00	73,70	53,70	31,20
35	18,30	71,00	33,00	13,85	68,10	79,50	60,90	35,00
40	19,90	80,95	36,20	13,85	72,90	85,00	66,70	38,40
45	21,45	90,30	38,60	14,15	76,50	89,30	73,00	41,50
50	23,05	98,95	42,50	14,30	80,20	93,10	79,00	45,00
55	24,15	108,00	46,40	14,75	84,30	96,10	82,50	48,00
60	26,50	116,20	50,10	15,65	87,10	100,00	87,00	50,40
65	28,90	124,50	53,10	16,50	90,40	103,70	90,80	52,10
70	30,35	133,35	55,90	16,70	93,20	106,60	96,40	55,40
75	32,30	140,60	59,00	17,35	96,40	110,00	99,60	58,00
80	33,75	151,05	62,00	17,65	99,20	113,00	103,70	59,80
85	35,30	157,1	64,20	17,90	100,90	116,40	107,90	62,40
90	36,95	165,5	66,65	18,30	102,80	120,00	110,50	64,50

Tabela 10 - Medidas do volume de oxigênio produzido com o tempo para as amostras de vermiculita tratadas com diferentes teores de cromo.

Tempo (min.)	Teor de cromo usado/Teor de cromo trocado (meq/100g de argila)			
	35/29,09	70/49,96	140/96,17	200/95,69
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	6,25	7,30	9,70	6,50
10	11,05	16,00	19,95	10,00
15	17,00	29,50	37,30	13,20
20	24,05	45,50	64,35	16,20
25	31,75	63,40	98,95	20,30
30	38,45	80,00	139,05	23,90
35	43,80	96,80	180,40	27,95
40	48,70	112,30	219,80	32,00
45	52,30	126,50	252,60	35,90
50	55,85	140,20	279,75	40,40
55	59,15	150,90	298,95	45,60
60	61,95	159,80	313,25	50,50
65	65,50	168,20	323,50	54,85
70	67,80	176,30	330,90	58,70
75	70,30	183,60	337,45	63,90
80	72,80	189,0	341,50	68,50
85	74,60	194,40	345,10	73,65
90	76,75	200,20	348,25	76,00

Tabela 11 - Medidas do volume de oxigênio produzido com o tempo para amostras de verm-Cr 200meq em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e diferentes massas de catalisador.

Tempo (min.)	Concentração (M)			Massa(g)		
	0,07	0,14	0,28M/1g	0,25	0,5	1,5
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	6,70	4,80	6,50	4,55	5,45	6,15
10	8,10	6,85	10,00	5,65	7,50	10,65
15	9,65	8,30	13,20	7,10	9,25	14,25
20	10,5	10,15	16,20	7,75	11,40	17,00
25	11,4	11,80	20,30	8,55	13,80	20,95
30	12,7	13,65	23,90	9,80	16,20	25,20
35	14,2	15,85	27,95	10,55	17,80	29,90
40	17,65	17,85	32,00	11,95	20,45	34,85
45	19,25	20,95	35,90	13,70	23,90	40,00
50	21,5	23,30	40,40	15,70	25,50	45,05
55	22,6	25,70	45,60	16,85	29,10	50,35
60	24,16	28,50	50,50	18,60	31,45	54,50
65	25,65	30,90	54,85	20,4	34,25	61,55
70	26,55	33,80	58,70	22,25	37,1	68,45
75	27,55	36,95	63,90	24,75	40,2	74,85
80	28,60	39,65	68,50	26,85	43,75	80,90
85	30,25	42,70	73,65	29,05	47,15	88,00
90	31,60	45,50	76,00	30,95	51,15	94,95

Tabela 12 - Volume de oxigênio produzido com o tempo na presença de Verm-Cr 200meq para diferentes temperaturas.

Tempo (min.)	Temperaturas (°C)		
	35	40	50
0	0,00	0,00	0,00
5	3,00	4,80	6,95
10	4,20	6,80	12,30
15	5,30	8,80	19,40
20	6,90	11,50	27,55
25	7,90	13,50	37,35
30	8,90	15,70	47,15
35	9,80	17,30	57,50
40	11,20	19,50	68,95
45	12,90	21,40	80,25
50	14,70	24,20	91,00
55	16,20	27,00	100,95
60	17,80	30,90	113,10
65	19,60	35,70	124,40
70	21,50	40,00	136,00
75	23,90	44,10	145,50
80	26,60	48,40	156,70
85	28,70	52,30	166,40
90	30,6	55,80	176,40

Tabela 13 - Volume de oxigênio produzido em função do tempo para amostras de vermiculita tratada com os cátions sódio, hidrogênio e cobalto.

Tempo (min.)	Cátion		
	Sódio	Hidrogênio	Cobalto
0	0,00	0,00	0,00
5	7,90	5,20	17,80
10	12,70	6,20	30,80
15	17,50	8,60	40,30
20	20,20	9,80	48,10
25	23,30	10,00	54,80
30	26,70	10,00	60,50
35	29,80	10,01	65,20
40	33,10	10,01	69,70
45	35,30	10,04	74,10
50	39,30	10,08	77,80
55	42,90	11,00	80,80
60	44,70	—	84,20
65	45,60	—	87,40
70	46,40	—	89,60
75	47,40	—	92,40
80	48,90	—	94,80
85	51,30	—	96,50
90	52,80	—	99,10

Tabela 14 - Velocidades de produção de oxigênio para amostras de vermiculita esfoliada.

Granulometria	Velocidades (ml/min-g)	
	Vermiculita Natural	Vermiculita esfoliada
[80-100]	0,430	0,550
[100-200]	0,487	0,808
[200-270]	0,580	0,829

Tabela 15 - Velocidades de produção de oxigênio para amostras de Verm-Cr e Verm-Co em diferentes temperaturas de calcinação.

Temperatura (°C)	Velocidades (ml/min-g)	
	Verm-Cr	Verm-Co
100	1,00	3,08
200	0,86	3,37
400	2,28	3,89
600	1,38	2,80
800	0,77	1,19

Tabela 16 - Dados utilizados na Curva de Arrhenius

$(1/T) \times 10^{-3}$	$\ln(v_i)$
3,10	0,47
3,15	-0,15
3,20	-0,58
3,25	-1,11

Tabela 17 - Dados de volume de produção de oxigênio em função das diferentes concentrações

$[H_2O_2]$	$\log[H_2O_2]$	$\log(v_i)$
0,07	-1,15	-0,46
0,14	-0,85	-0,3
0,28	-0,55	-0,07

Tabela 18 - Velocidades de produção de oxigênio para diferentes quantidades de massa.

massa (g)	Velocidade(ml/min.g)
0,25	0,304
0,5	0,52
1,0	0,85
1,5	1,05

ANEXO 2

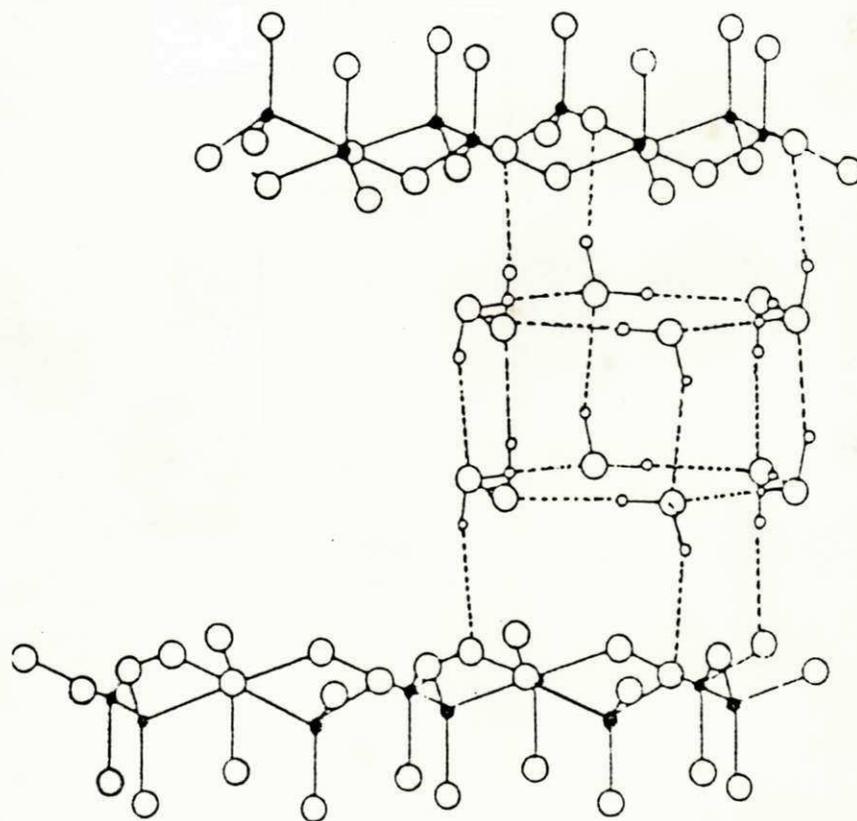


Figura 1 - Parte da estrutura cristalina de uma vermiculita hidratada mostrando a rede hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água intercaladas. Acima e abaixo da rede hexagonal estão as folhas tetraédricas SiO_4 das duas camadas 2:1 das vermiculita. O cátion trocável está no centro da rede hexagonal de água.

Fonte: Sousa Santos e Navajhas, 1981

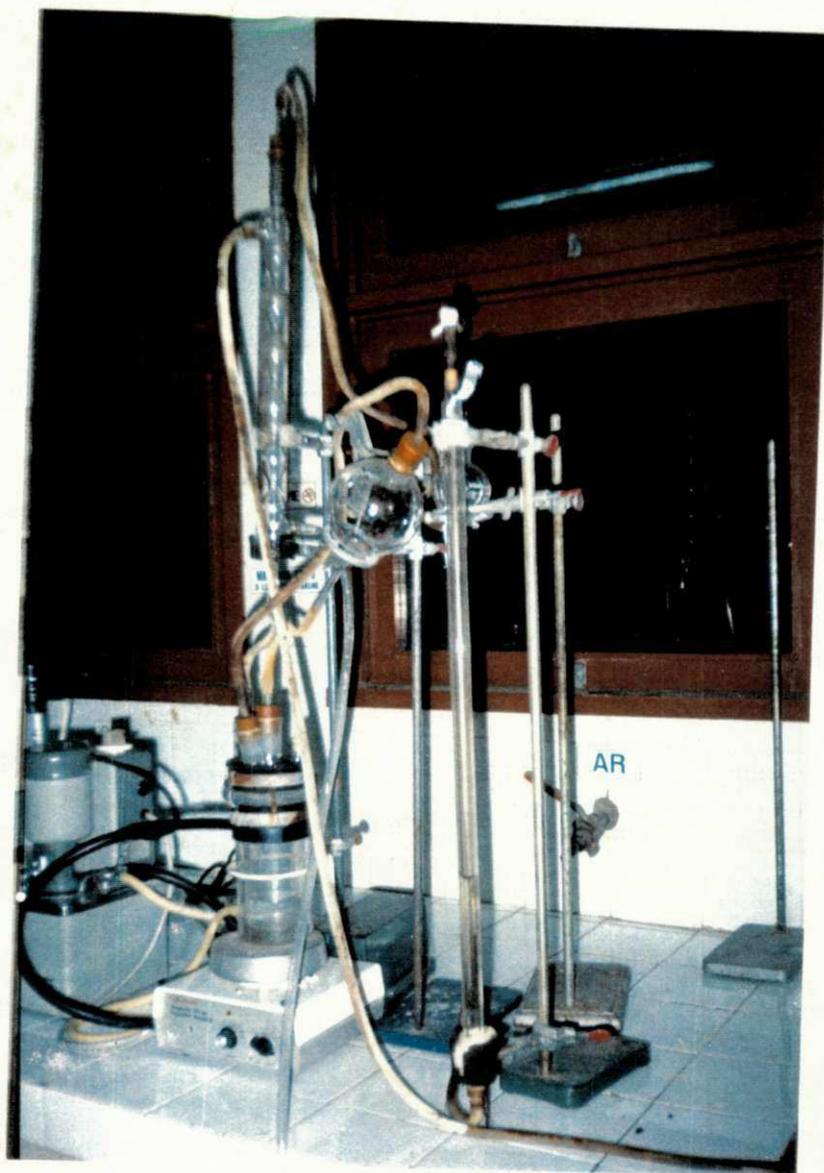


Figura 2 - Equipamento utilizado para os testes de atividade catalítica.

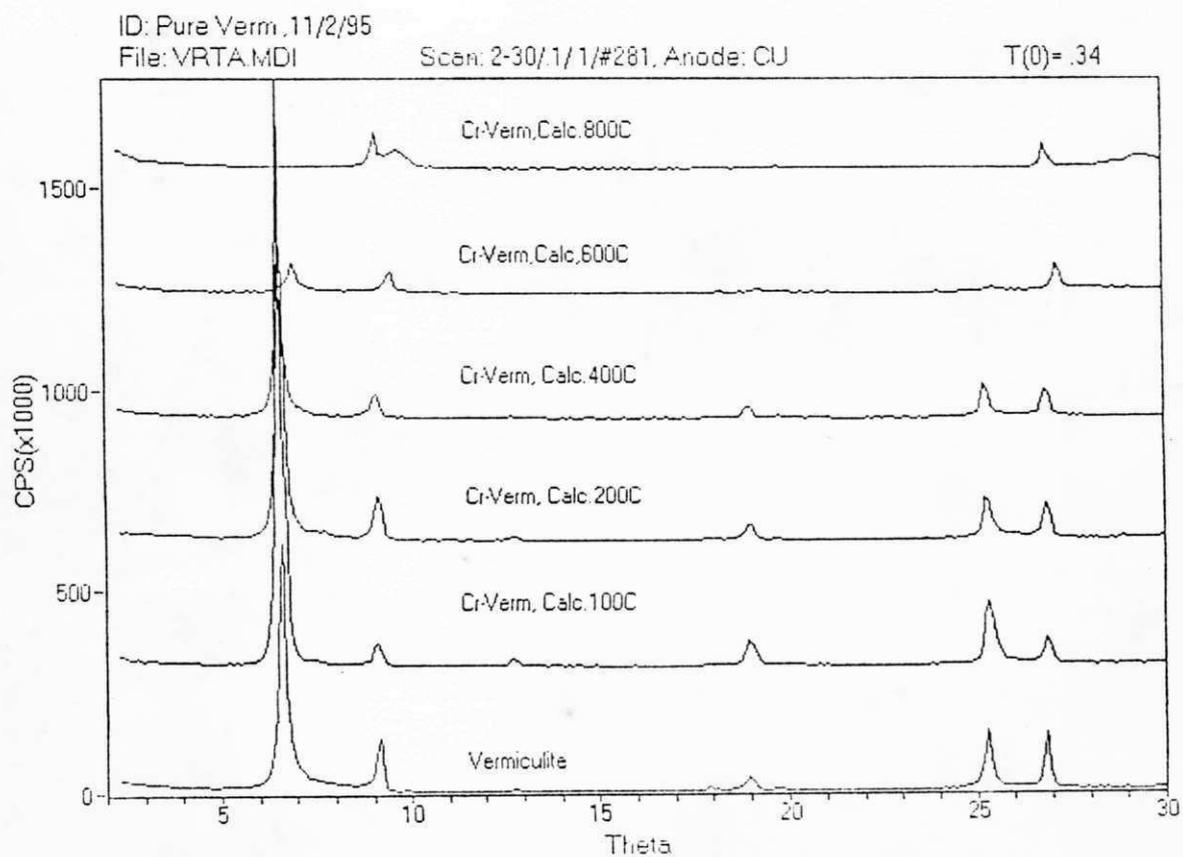


Figura 6 - Difratoogramas de Raios-X da amostra Verm-Cr (140 meq), calcinada a diferentes temperaturas

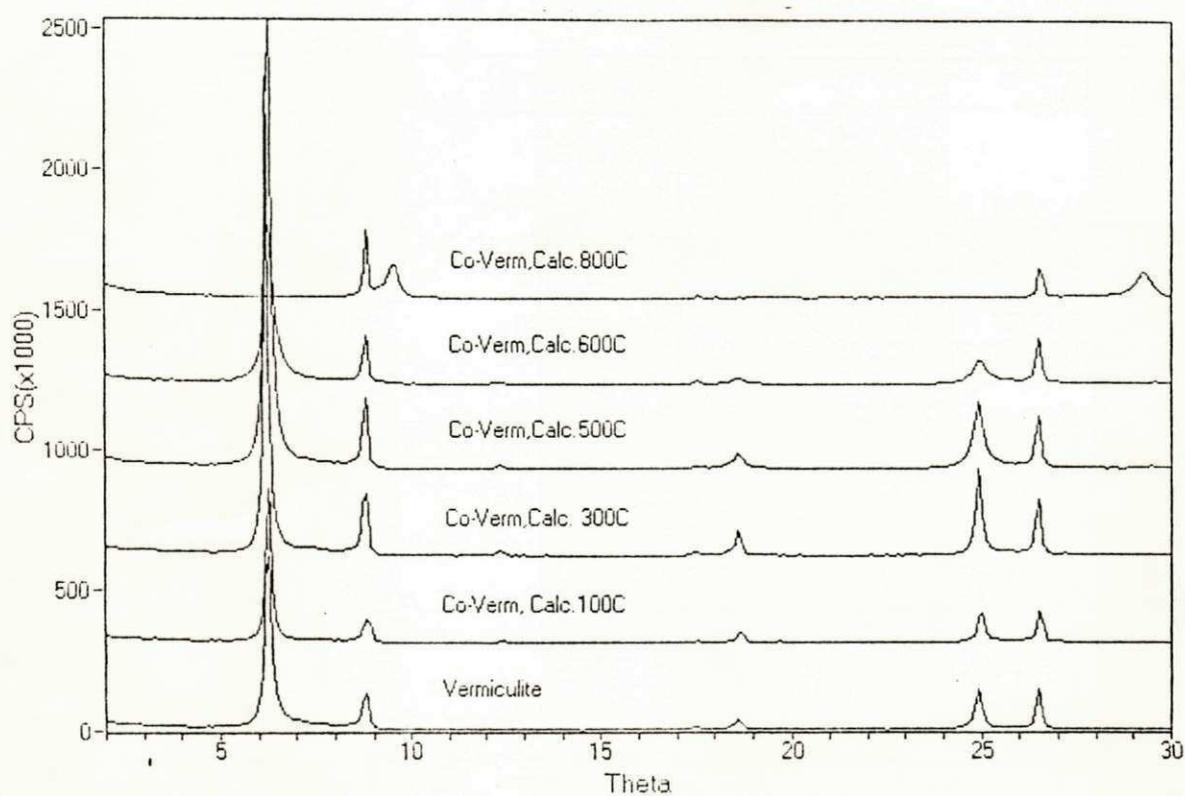


Figura 7 - Difratomogramas de Raios-X da amostra Verm-Co (140 meq), calcinada a diferentes temperaturas

UFCG

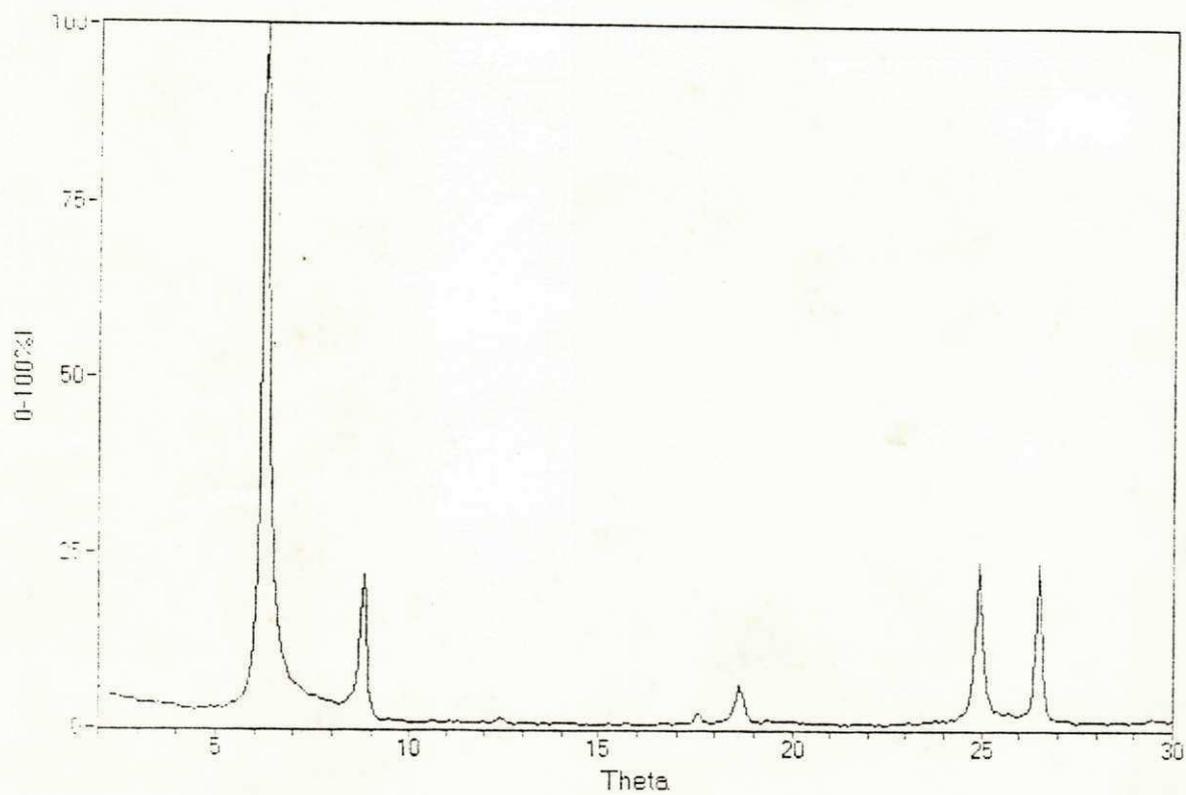


Figura 8 - Difratoograma de Raios-X da amostra Vermiculita-natural

UFCG