

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

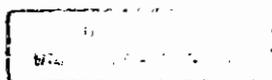
**"Crisotilas Brasileiras:
Caracterização dos Sítios Superficiais por
Cromatografia Inversa, Microscopia de Força
Atômica e Espectroscopia no Infravermelho"**

Oswaldo Parizotto Junior

Tese de Doutorado

-1995-

Orientadora: Prof^a Dr^a Inés Joeques



Cm.00071970-4

INSTITUTO	IQ
UNIVERSIDADE	UNICAMP
DEPARTAMENTO	P219c
NUMERO	24583
DATA	28/05/95
CLASSIFICACAO	C D V
SERIE	R711,0
NUMERO	30192/95
NUMERO	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Parizotto Junior, Osvaldo
P219c Crisotilas brasileiras : caracterização dos sítios superficiais por cromatografia inversa, microscopia de força atômica e espectroscopia no infravermelho / Osvaldo Parizotto Júnior. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Inês Joeques.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

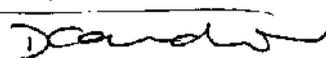
1. Crisotila. 2. Adsorção. 3. Isotermas. 4. Entalpia.
I. Joeques, Inês. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Banca Examinadora

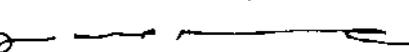
Profa.Dra. Inés Joeques(orientadora)



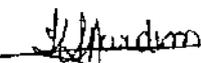
Prof. Dr Dilson Cardoso (UFSCAR)



Prof. Dr. José Celso Moreira (UNESP-Araraquara)



Profa. Dra. Isabel Cristina S.F. Jardim (UNICAMP)



Prof. Dr. Celso U. Davanzo (UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado, defendida por Oswaldo Parizzoto Júnior e aprovada pela comissão julgadora em 05 de maio de 1995

Profa. Dra. Inés Joeques
(Presidente da banca)

aos meus pais ,
Oswaldo e Íria
pelo incentivo

e

a
Ana Tereza,
pelo apoio e carinho

AGRADECIMENTOS

- à Inés pelo grande incentivo, não admitindo desânimos em momento algum, além da grande amizade e orientação.
- aos colegas de grupo, pelo apoio, discussões e convívio durante esses anos de trabalho.
- às técnicas de laboratório, Ercília, Neusa e Sônia pelo auxílio em vários experimentos deste trabalho.
- aos professores Kenneth e Carol Collins por cederem as instalações de seus laboratórios de pesquisa, equipamentos e discussões dos experimentos de cromatografia.
- ao professor Vítor Baranauskas por permitir o uso do Microscópio de Força Atômica de seu laboratório de pesquisa, e ao meu irmão Nivaldo, por operá-lo e discutir os resultados comigo.
- ao CNPq e FAEP pelos auxílios concedidos.
- à todos que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	Agradecimentos	
	Resumo	
	Abstract	
1-	Introdução	
1.1-	Superfícies Hidroxiladas.....	1
1.2-	Grupos Silanóis Existentes na Superfície da Sílica-gel.....	1
1.3-	Grupos OH na Superfície do Hidróxido de Magnésio - Mg(OH)₂.....	3
1.4-	Grupos OH Superficiais na Crisotila.....	4
1.5-	Estudo da Adsorção Sobre Superfícies Hidroxiladas por Espectroscopia no Infravermelho.....	5
1.6-	Estrutura Cristalina da Crisotila.....	7
1.7-	Estudos de Imobilizações Sobre a Superfície da Crisotila.....	10
1.8-	Caracterização de Superfícies por Microscopia de Força Atômica.....	11
1.9-	O Microscópio de Força Atômica.....	14
1.10-	Modos de Operação do Microscópio de Força.....	18
1.11-	Cromatografia Inversa Como Ferramenta Para Estudos de Superfícies.....	20
1.12-	Estudo das Interações Doador-Aceptor Através da Análise Dados de Cromatografia Inversa.....	21
1.13-	Estudo da Adsorção a Partir de Solução por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	24
1.14-	Constante de Henry Para a Adsorção em Sistemas Sólido-Líquido.....	24
1.15-	Obtenção de Isotermas de Adsorção a Partir de Medidas por	

	Cromatografia Líquida.....	26
1.16-	Objetivos.....	29
2-	Parte Experimental	
2.1-	Materiais e Reagentes.....	30
2.2-	Equipamentos.....	30
2.3-	Lixiviamento da Crisotila.....	31
2.3.1-	Espectro de Absorção Para as Crisotilas Natural e Lixiviad.....	32
2.4-	Enchimento de Colunas Para HPLC Com Crisotila.....	34
2.5-	Avaliação das Colunas.....	34
2.5.1-	Obtenção da Eficiência da Coluna de Crisotila Natural em Função da Vazão de Fase Móvel Para o Benzeno e a Acetona.....	34
2.5.2-	Verificação da Influência da Polaridade da Fase Móvel na Separação de Benzeno e Acetona pela Coluna com Crisotila Natural...36	
2.5.3-	Avaliação da Influência do Número de Anéis Aromáticos nos Tempos de Retenção para Hidrocarbonetos Poliaromáticos Sobre a Crisotila Natural.....	37
2.5.4-	Obtenção da Eficiência da Coluna de Crisotila Lixiviada em Função da Vazão de Fase Móvel Para o Benzeno e o Anisol.....	37
2.6-	Obtenção das Isotermas de Adsorção por HPLC.....	38
2.7-	Estudo de Adsorção por Infravermelho com Transformada de Fourier..42	
2.8-	Obtenção de Imagens da Superfície de Crisotila Por Microscopia de Força Atômica.....	44
3-	Resultados	

3.1-	Avaliação da Coluna Recheada com Crisotila Natural.....	46
3.1.1-	Eficiência da Coluna com Crisotila Natural em Função da Vazão de Fase Móvel Para o Benzeno e a Acetona.....	46
3.1.2-	Influência da Polaridade da Fase Móvel na Separação de Benzeno e Acetona Pela Coluna Com Crisotila Natural.....	47
3.1.3-	Avaliação da Dependência do Número de Anéis Aromáticos nos Tempos de Retenção Para Hidrocarbonetos Poliaromáticos Sobre a Crisotila Natural.....	48
3.2-	Avaliação da Coluna Recheada com Crisotila Lixiviada.....	49
3.2.1-	Eficiência da Coluna Com Crisotila Lixiviada em Função da Vazão de Fase Móvel Para o Benzeno e o Anisol.....	49
3.3-	Isotermas de Adsorção de Anisol, Benzeno e Tolueno sobre Crisotila Natural e Lixiviada, Segundo o Método de Chuduk.....	50
3.3.1-	Obtenção das Constantes de Equilíbrio de Adsorção a Partir da Regressão Linear das Isotermas Obtidas.....	54
3.3.2-	Obtenção da Entalpia de Adsorção	55
3.4-	Isotermas de Adsorção de Gibbs Para o Anisol, Benzeno e Tolueno Sobre a Crisotila Natural e Lixiviada.....	58
3.4.1-	Obtenção das Constantes de Henry	62
3.5-	Espectros de Absorção no Infravermelho de Crisotila Natural Imersa em Soluções de n-Hexano/Anisol	63
3.6-	Microscopia de Força Atômica	68
3.6.1-	Imagens da Crisotila Natural	68
3.6.2-	Imagens da Crisotila Lixiviada	76
4-	Discussão	

4.1-	Crisotila como Recheio de Colunas Cromatográficas.....	86
4.2-	Termodinâmica de Adsorção.....	87
4.3-	Forças de Interação entre a Crisotila e as Moléculas Estudadas.....	90
4.4-	FTIR dos Sítios OH da Superfície da Crisotila Natural.....	94
5-	Conclusões.....	97
6-	Bibliografia.....	99
7-	Apêndice.....	106
7.1-	Dados Extraídos dos Cromatogramas Para o Cálculo da Eficiência da Coluna Recheada Com Crisotila Natural.....	106
7.2-	Dados Extraídos dos Cromatogramas Para o Cálculo da Eficiência da Coluna Recheada Com Crisotila Lixiviada.....	108
7.3-	Valores Extraídos dos Cromatogramas Para o Cálculo das Isotermas de Adsorção.....	110

Resumo

Crisotilas Brasileiras: Caracterização dos Sítios Superficiais por Cromatografia Inversa, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia no Infravermelho.

Tese de Doutorado - Osvaldo Parizotto Junior

Orientadora: Prof^a Dr^a Inés Joeques

Instituto de Química - Unicamp - Cx. Postal 6154 - 13083-970 - Campinas-SP-Brasil

Crisotila é um argilomineral lamelar, de hábito fibroso, que têm demonstrado grandes potencialidades para aplicações em diversas áreas da química. Apesar de largamente estudada, aspectos sobre a natureza e propriedades dos sítios superficiais ativos para a adsorção têm sido pouco explorados, especialmente no caso das crisotilas brasileiras.

Este trabalho visou a caracterização dos sítios superficiais em crisotilas proveniente da mina de Canabrava, em Uruaçu (Go). Para tal, foram utilizadas três técnicas distintas e complementares, de maneira a reforçar os conhecimentos sobre suas propriedades.

As amostras estudadas foram selecionadas entre peneiras granulométricas, e utilizadas tanto na sua forma natural, como após lixiviada sob refluxo em HCl a quente. Destas, foram capturadas e analisadas várias imagens por microscopia de força atômica, analisadas as adsorções moléculas-prova através de cromatografia inversa, e ainda os espectros no infravermelho obtidos durante a adsorção.

Das imagens obtidas por força atômica, observou-se que tanto a crisotila natural como a lixiviada, constituem-se de fibras cilíndricas, cujos valores obtidos para os diâmetros destas foram de cerca de 14 nm e 183 nm respectivamente. No caso da crisotila natural, as terminações das lamelas se mostraram predominantemente paralelas ao comprimento das fibras, estas lamelas apresentaram uma espessura de 0,7 nm, valor este concordante com dados cristalográficos. Estas imagens mostraram que a crisotila lixiviada é microporosa.

Utilizando-se de colunas para cromatografia líquida, recheadas com estes materiais, obtiveram-se isotermas de adsorção para o benzeno, tolueno e anisol, nas temperaturas de 30, 35 e 40 ° C para cada uma das colunas. As isotermas obtidas mostraram grande linearidade e variações efetivas com a temperatura. Foram então estimadas as variações das entalpias de adsorção para os sistemas estudados, utilizando a equação de Clausius-Clapeyron. Os valores obtidos foram de 57, 64 e 73 kJ/mol para o benzeno, tolueno e anisol sobre a crisotila natural, e 54, 126 e 116 kJ/mol para os mesmos compostos sobre a crisotila lixiviada. As colunas utilizadas foram avaliadas, obtendo-se eficiências em torno de 2000 e 1000 números de pratos por metro, para o benzeno nas colunas com as crisotilas natural e lixiviada respectivamente, além de proporcionarem a separação completa das misturas benzeno/anisol e benzeno/acetona, respectivamente.

Para todos os sistemas estudados foi atribuído que as hidroxilas superficiais foram os sítios que efetivamente participaram do processo de adsorção, o que foi confirmado através da análise dos espectros no infravermelho na região relativa ao estiramento das ligações OH. Estes espectros mostraram uma diminuição na intensidade da absorção relativa ao estiramento das ligações OH quando livres, com consequente aumento nas intensidades destas, nas frequências relativas ao estiramento das ligações OH perturbadas, a medida em que se aumentou as quantidades adsorvidas. Constatou-se ainda que as somas dos deslocamentos destas frequências de 140 e 66 cm^{-1} para a crisotila natural, e 280 e 85 cm^{-1} para a crisotila lixiviada, estão correlacionadas com os valores das entalpias de adsorção obtidos a partir dos dados cromatográficos para os mesmos sistemas.

O fato de serem as hidroxilas superficiais as principais responsáveis pela adsorção é consistente com dados geométricos das dimensões das fibras de crisotila natural, onde 95% desta são hidroxilas. Os valores das entalpias de adsorção puderam ser interpretados segundo o poder dos substituintes do anel benzênico de doar ou retirar elétrons do sistema π , fato este consistente com a interpretação na qual estas interações sejam de natureza química, o que é reforçado pela constatação de aumentos das quantidades adsorvidas com o aumento da temperatura, para todos os sistemas estudados.

Brazilian Chrysotiles: Characterization of Surface Sites by Inverse Chromatography, Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy.
Doctorate Thesis of- Osvaldo Parizotto Junior
Supervisor: Prof. Dr. Inés Joekes
Chemistry Institute- State University of Campinas, UNICAMP
C.Postal 6154 - 13083-970 - Campinas - SP - Brazil

Abstract

Chrysotile, a fibrous serpentine, is an asbestos mineral with potential applications in many chemical areas. Although extensively studied, some aspects of the nature and properties of its surface sites are obscure, specially for the Brazilian chrysotiles.

In this work we owe the characterization of the surface sites of Brazilian chrysotile coming from the mine of Canabrava, Uruaçu (Go). Three different and complementary techniques, were used to reinforce the knowledge about chrysotile overall properties.

The samples studied were sieved and used both in the natural form and lixiviated with HCl attack on reflux. Images of these samples were obtained by atomic force microscopy. Adsorption of probe molecules was followed by inverse chromatography. Infrared adsorption spectra of adsorbed samples were also recorded.

Atomic force images showed that both natural and lixiviated chrysotile are constituted of cylindrical fibers, with mean diameters of about 14 nm and 183 nm respectively. In the case of natural chrysotile the ends of the sheets were observed predominantly parallel to the fiber length, and this sheets are about 7 Å in thickness, in agreement with crystallographical data. Images show that lixiviated chrysotile is microporous.

Liquid chromatography columns packed with these materials were used to obtain adsorption isotherms with benzene, toluene and anisole, at 30, 35 and 40°C for each column. The isotherms obtained showed good linearity and effective variations with the temperature. Adsorption enthalpy changes for the studied systems were calculated by means of the Clausius-Clapeyron equation. The values obtained are 57, 64 and 73 kJ/mol for benzene, toluene and anisole on the natural chrysotile, and 54, 126 and 116 kJ/mol on the lixiviated chrysotile. The columns used were evaluated, and the efficiency obtained was about 2000 and 1000 theoretical plates per meter for the natural and the lixiviated chrysotiles, respectively. They provided the complete separation of mixtures benzene/anisole and benzene/acetone, respectively.

Infrared data analysis in the OH stretching region showed that the surface OH are the effective adsorption sites. The spectra showed a reduction in the free OH stretching absorption intensity with consequently increase in its intensity at the perturbed frequency, when is increased adsorbed quantities. The sum of the frequency shifts was about 140 and 66 cm⁻¹ for the natural chrysotile, and 280 and 85 cm⁻¹ for the lixiviated chrysotile, and is consistent with the adsorption enthalpy values obtained from chromatographic data for the same systems.

The fact that the surface hydroxyls are the most important groups in the adsorption process is consistent with the geometrical data of the natural chrysotile fibers in which 95% of the surface is covered by hydroxyls. The adsorption enthalpy values were associated with the benzenic ring substituents power to donate or accept the electrons of the π system. This fact points to an interaction of chemical nature, consistent with the observation of higher adsorption at higher temperature, for all systems studied.

1- Introdução

1.1- Superfícies Hidroxiladas

As superfícies cobertas por hidroxilas são bastante comuns na natureza e possuem propriedades que são estreitamente relacionadas com a química e reatividade destas hidroxilas. A utilização tecnológica deste tipo de material é muito vasta ^{1, 2}, destacando-se suas aplicações como adsorventes, suporte de catalisadores, catalisadores, recheios para colunas cromatográficas e ainda como carga em variadas composições de polímeros.

A sílica gel é de longe a superfície hidroxilada mais utilizada para as finalidades citadas acima e também provavelmente o polímero inorgânico mais extensivamente estudado e comercializado ^{3, 4}.

Para um maior entendimento das propriedades relacionadas a estas superfícies será descrita aqui uma breve revisão a respeito dos conhecimentos acumulados sobre a química da superfície da sílica-gel, assim como sobre as propriedades do hidróxido de magnésio. Esta introdução visa proporcionar subsídios para um melhor entendimento das propriedades da crisotila, tanto na sua forma natural como lixiviada, por tratar-se em ambos os casos de superfícies hidroxiladas, similares as do hidróxido de magnésio e da sílica-gel respectivamente.

1.2- Grupos Silanóis Existentes na Superfície da Sílica Gel

Trabalhos recentes têm demonstrado que muitas das propriedades das sílicas podem ser explicadas através das diferenças na reatividade dos vários tipos de grupos silanóis (SiOH) existentes sobre estas superfícies ⁴⁻⁸. Estes grupos silanóis tem sido considerados como sendo sítios de adsorção moderadamente fortes ⁹, enquanto que os grupos siloxanos (SiOSi), também existentes nestas superfícies, são geralmente considerados como sendo hidrofóbicos ⁵ e bem menos reativos.

Os grupos silanóis podem existir na forma isolada ou livre, e ainda nas formas vicinais e geminais. Um par de grupos silanóis pode dar origem a um par ligado por pontes de hidrogênio, e também tem sido descritos grupos geminais como pares ligados¹⁰.

Vários métodos têm sido utilizados para a obtenção da concentração destes grupos silanóis, sendo que a substituição isotópica é o que leva a resultados mais precisos ¹¹. Foram também utilizadas reações com metil-lítio ¹², dimetil-zinco e titulação com NaOH na presença de determinados sais ¹³. O valor mais aceito atualmente para a concentração de grupos silanóis na superfície das sílicas é em torno de 5,0 OH por nm², embora este valor dependa da origem da sílica examinada, bem como do tratamento térmico a que esta foi submetida ⁵.

Há três diferenças entre as superfícies das sílicas cristalinas e amorfas:

- a sílica cristalina é mais hidrofílica que a amorfa (maior densidade de grupos silanóis).
- a condensação de siloxanos na sílica cristalina é mais difícil e requer temperaturas mais elevadas que nas amorfas.
- a presença de alguns sítios de adsorção mais fortes e capazes de dissociar moléculas de água ocorre apenas nas sílicas cristalinas (átomos com número de coordenação mais baixos que os habituais presentes nos cantos dos cristais).

A sílica-gel é o mais importante adsorvente utilizado em cromatografia líquida, pois além de extensivamente utilizada como material para recheio de colunas, ela é também o material de partida para se preparar as fases funcionalizadas, que são utilizadas em cromatografia de fase reversa, ocupando uma destacada posição na tecnologia moderna de colunas. A preparação das sílicas comerciais apropriadas para recheios de colunas cromatográficas é um processo complexo e bastante detalhado¹⁴⁻¹⁶. Partículas irregulares são preparadas pelo processo sol-gel, onde um hidrogel é inicialmente preparado por adição de silicato de sódio em uma solução aquosa ácida. Uma pasta é formada, envelhecida, e eventualmente moída em porções de tamanho apropriado. Partículas esféricas são de manufatura mais difícil. Um método utilizado é preparar a sílica hidrogel por emulsificação do sol de sílica em um líquido orgânico imiscível. O tamanho e a distribuição de tamanhos são dependentes de variáveis como: velocidade de agitação, viscosidade do solvente, pH, temperatura e concentração do sol.

Independente da sua forma, as partículas de sílica microporosa são caracterizadas pelo diâmetro médio dos poros, área superficial específica e volume específico do poro. Estes parâmetros podem ser medidos por métodos bem estabelecidos, que são baseados na adsorção física de gases ou vapores, e a penetração controlada de determinados fluidos¹⁶.

A área superficial pode ser separada em dois componentes: a área superficial do interior dos poros e a área superficial externa da partícula. A área superficial dos poros é várias ordens de grandeza maior que a área superficial externa e, em geral, quanto maior a área superficial do material, menor será seu diâmetro de poro. Sílica-gel porosa utilizada comercialmente para cromatografia possui áreas superficiais na faixa de 100 a 860 m²/g, volume de poro na faixa de 0,7 a 1,2 ml/g e diâmetro médio dos poros entre 5 e 25 nm^{17, 18}.

A composição da superfície da sílica depende do método de sua preparação, bem como do tratamento térmico ao qual a mesma é submetida. Aquecimento a temperaturas abaixo de 150°C remove a água adsorvida fisicamente. Acima de 200°C a primeira camada de água fortemente ligada por pontes de hidrogênio é removida e este processo é completado em torno de 650°C. Acima de 450°C ocorre a desidroxilação entre grupos silanóis vizinhos, resultando num aumento irreversível da concentração de grupos siloxanos. A temperaturas mais altas, a desidratação dos grupos silanóis é completa, formando uma superfície hidrofóbica coberta de grupos siloxanos. A sinterização das partículas de sílica

começa a temperaturas em torno de 900°C.

A concentração de grupos silanóis acessíveis é um parâmetro muito importante na cromatografia líquida, uma vez que estes sítios são os principais centros adsorvedores. A retenção absoluta é controlada pela concentração de grupos silanóis na coluna, que é dada pelo produto da concentração superficial de grupos silanóis pela área superficial do adsorvente por unidade de volume da coluna.

A superfície da sílica normalmente é considerada como fracamente ácida devido à presença dos grupos silanóis, que tem um valor de pK_a em torno de 9,5. Uma suspensão de sílica em água livre de sais possui pH em torno de 5.

1.3- Grupos OH na Superfície do Hidróxido de Magnésio - $Mg(OH)_2$

Existem muitos estudos realizados a respeito da química da superfície do óxido de magnésio ou magnésia (MgO)¹⁹⁻²⁴, que geralmente é obtido por desidratação do seu hidróxido. Entretanto estudos relacionados a química e superfície do hidróxido são em muito menor número e alguns deles estão citados logo abaixo.

Foram realizados estudos²⁵ com hidróxidos de magnésio sintéticos e naturais submetidos a tratamentos térmicos e acompanhadas as alterações resultantes nos seus espectros de adsorção no infravermelho. Estes apresentaram as alterações mais significativas na região relativa aos estiramentos das ligações OH. Estas tem sido interpretadas de maneira análoga às alterações que ocorrem na sílica gel. Quando estes experimentos foram realizados sob vácuo, os espectros relativos aos tratamentos nas temperaturas inferiores a 250 °C apresentaram duas absorções nos números de ondas de 3690 e 3640 cm^{-1} , indicando a presença de dois tipos de hidroxilas, ou grupos magnesóis, presentes. Para as amostras submetidas a tratamento a temperaturas superiores a 350 °C estas absorções dão lugar a uma única banda em 3740 cm^{-1} . Tem sido atribuído que a absorção em 3740 cm^{-1} é devida à presença de hidroxilas isoladas e livres, enquanto que a absorção em 3690 cm^{-1} é devida às hidroxilas vicinais ligadas intramolecularmente por pontes de hidrogênio. Também foi constatado que nos tratamentos efetuados sob vácuo, não se observou nenhuma absorção na frequência da deformação da molécula de água, indicando que todo OH existente na superfície do hidróxido de magnésio está na forma de hidroxilas, o que é reforçado pela constatação de estequiometria exata neste hidróxido.

Quando os hidróxidos de magnésio foram submetidos a reação de substituição isotópica do hidrogênio pelo deutério, obteve-se como resultado que apenas as hidroxilas relativas a absorção em 3690 cm^{-1} é que foram substituídas, deduzindo-se que as relativas a absorção em 3640 cm^{-1} podem estar situadas mais internamente na estrutura de natureza lamelar, sendo portanto inacessíveis para reação de substituição isotópica.

1.4- Grupos OH Superficiais na Crisotila

A menos que aquecida a temperaturas acima de 250 °C, a superfície externa das fibrilas de crisotila é basicamente constituída por hidróxido de magnésio, na forma de uma lamela de brucita.

A altas temperaturas estes grupos podem sofrer condensação liberando H₂O e formando as espécies Mg²⁺ e O²⁻ que ficam expostas nesta superfície. A densidade de grupos OH sobre a superfície do hidróxido de magnésio têm sido estudada ²⁶; os resultados obtidos são fortemente dependentes do método utilizado tanto para a síntese da amostra a ser estudada, como do seu pré-tratamento. A densidade de grupos hidroxila nesta superfície, σ_{OH} , pode ser estimada a partir de dados cristalográficos do hidróxido de magnésio. No caso da crisotila podemos considerar que a sua superfície externa é constituída por hidróxido de magnésio na forma da brucita, onde é bastante razoável supor que única face exposta deve ser a (100), cuja densidade é calculada como sendo de 22 hidroxilas por nm², ou seja, em torno de cinco vezes maior que a densidade média calculada para a sílica gel. Dados obtidos a partir de cálculos utilizando as dimensões da cela unitária da crisotila ⁴⁴ apontam um valor de 12 OH por nm² para a crisotila. Este valor menor do que o mencionado para a brucita pode estar relacionado ao encurvamento da lamela da brucita na crisotila em relação a brucita pura na qual esta é linear.

1.5- Estudo da Adsorção a Partir de Solução Sobre Superfícies Hidroxiladas por Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido extensivamente aplicada para o estudo de superfícies hidroxiladas, constituindo-se numa técnica muito poderosa para este fim, pois através dela pode se constatar quaisquer alterações ocorridas especificamente nos sítios OH durante experimentos de adsorção, através das alterações nos espectros, nas frequências de absorções relativas ao estiramento das ligações OH (ν_{OH}), bem como na frequência de deformação destas (δOH).

Vários trabalhos de adsorção sobre os sítios OH realizados por espectroscopia no infravermelho relatam existência de correlação entre os deslocamentos das frequências de absorção para as ligações OH quando livres e após perturbadas por adsorbatos, principalmente aromáticos e aromáticos substituídos²⁷, sendo que estes dados têm sido interpretados de acordo com a teoria para os complexos de transferência de carga²⁸.

Os mecanismos mais importantes nas interações envolvendo os sítios OH com centros doadores de elétrons são as pontes de hidrogênio e tem sido ressaltada a existência de correlação entre a energia da ligação de hidrogênio e o deslocamento da frequência de estiramento da ligação OH^{29,30}.

No caso da adsorção do anisol sobre a superfície da sílica gel^{31,32}, quando esta é imersa numa solução contendo anisol há o aparecimento de duas novas bandas de absorção a frequências menores que a absorção relativa ao estiramento da ligação OH na sílica livre, que diminui sua intensidade. Este fato tem sido interpretado como sendo devido a uma dupla interação dos grupos silanóis com cada molécula do anisol. Uma se dá entre os elétrons π do anel benzênico e um grupo silanol e a outra entre outro grupo silanol vizinho e o oxigênio do grupo metoxi do anisol.

No caso da sílica gel a banda de absorção devido ao estiramento da ligação OH é uma banda larga, devido principalmente a moléculas de água adsorvidas sobre a superfície da sílica. Isto torna necessária a utilização de celas especiais para o estudo da adsorção por infravermelho, as quais permitem tratamento térmico da amostra e obtenção dos espectros em condições anidras. No caso da crisotila, este problema é bem menos pronunciado uma vez que a banda de absorção devido ao estiramento da ligação OH na crisotila é estreita e bem resolvida. No caso da sílica gel alguns autores tem explicado um aumento da capacidade de adsorção no caso desta quando hidratada por uma camada de água pré-adsorvida, atribuindo que as moléculas de água também participam da interação segundo o modelo proposto por Hair e Hertl³³ que é mostrado na figura seguinte.

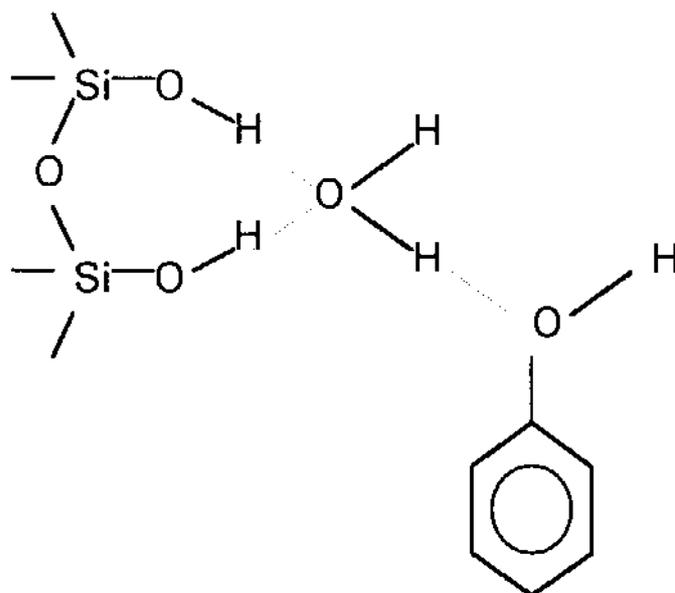


Figura 1: Modelo proposto para a adsorção do fenol sobre a sílica hidratada, com a participação de uma molécula de água de hidratação entre adsorbato e adsorvente. (extraído de Hair e Hertl)³³.

Rochester e colaboradores ³⁴⁻³⁸ desenvolveram uma cela apropriada para o estudo da adsorção sobre os sítios OH da sílica gel a partir de solução por espectroscopia no infravermelho. Estudaram uma série de sistemas com aromáticos substituídos como soluto a partir de solução em solvente apolar e correlacionaram as características do substituinte quanto ao seu poder de induzir ou retirar elétrons do anel aromático (constante de Hamaker) com os deslocamentos das frequências de absorção na região do estiramento das ligações OH ($\Delta\nu_{OH}$). Um estudo mais geral sobre o assunto, realizado por Drago e Epley ³⁹ confirma a existência de correlação linear entre o deslocamento da frequência de estiramento da ligação OH ($\Delta\nu_{OH}$) e o valor da entalpia das ligações de hidrogênio (ΔH), para uma série de fenóis substituídos.

1.6- Estrutura cristalina da crisotila:

Crisotila é um argilomineral de ocorrência natural onde sua estrutura cristalina é originada a partir de rochas ultrabásicas ou de calcáreo dolomítico, através de transformações hidrotermais ⁴⁰. Sua composição química é a de um silicato de magnésio hidratado ⁴¹ que apesar da sua textura fibrosa possui estrutura cristalina de natureza lamelar ^{42, 43}. Uma parte da camada estrutural da crisotila é constituída pela tridimita, que é um reticulado planar pseudo-hexagonal de tetraedros SiO_4 ligados, com parâmetros aproximados $a = 5,4 \text{ \AA}$ e $b = 9,3 \text{ \AA}$. Todos os tetraedros estão voltados para o mesmo lado e ligados a eles existe uma segunda lamela de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, chamada de brucita, com parâmetros $a = 5,0$ e $b = 8,7 \text{ \AA}$ e geometria octaédrica. Duas de cada três hidroxilas no lado interno da brucita são substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraédros de SiO_4 da tridimita, obtendo como resultado a formação de uma lamela dupla 1:1, que possui celda mínima $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Como consequência das diferenças nas dimensões da brucita e tridimita, para que possa haver a sobreposição perfeita destas, a lamela dupla resultante deve possuir uma curvatura. Como consequência desta curvatura esta lamela dupla se enrola conferindo à crisotila uma morfologia tubular ou fibrosa, onde a parte externa é constituída pelo hidróxido de magnésio, como pode ser observado na figura abaixo.

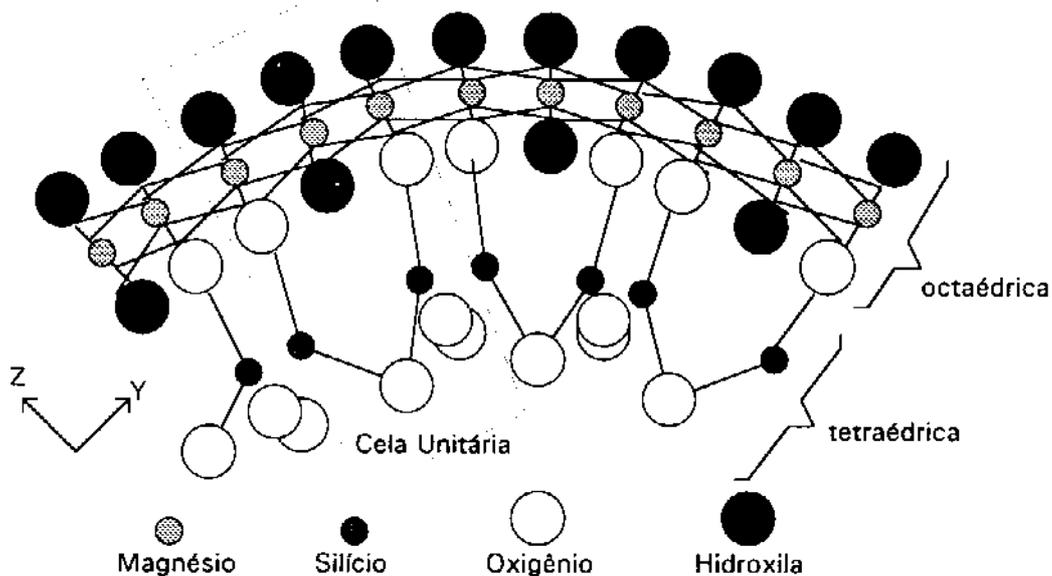


Figura 2: Estrutura de parte da dupla lamela 1:1 que constitui a crisotila destacando a celda mínima. Pode-se notar a existência de duas espécies de hidroxilas, uma na porção mais externa da superfície, e outra mais interna, abaixo da camada de átomos de magnésio.

A figura acima ilustra um pedaço da lamela dupla, onde pode ser observado que a porção tetraédrica é localizada para o lado interno da curvatura, enquanto a porção octaédrica fica para o lado externo. A figura acima mostra a existência de dois tipos de hidroxilas. Uma localizada na porção mais externa da superfície e outra localizada

internamente.

Se extendermos a lamela mostrada na figura anterior para os dois lados, teremos como resultado a formação de um tubo, em cujas extremidades observa-se uma forma espiralada, crescendo para o sentido horário.

As terminações destas lamelas duplas podem ter suas rupturas ou terminações em várias situações. Para a espécie mais comum que é a clinocrisotila tem sido descrita duas situações preferenciais: a primeira é quando esta ruptura é perpendicular ao eixo b e a segunda é quando ela se dá com uma inclinação em relação ao eixo b , conforme ilustra a figura mostrada abaixo. Esta figura também ilustra que estas terminações podem conter apenas uma lamela dupla, ou, em alguns casos, mais de uma destas lamelas terminando simultaneamente, como se observa na fibra mostrada mais a esquerda da figura.

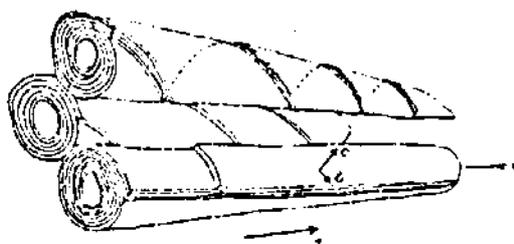


Figura 3: Diagrama esquemático mostrando as fibras de crisotila como resultado do enrolamento de uma lamela dupla, mostrando detalhes dos tipos mais comuns de terminações destas lamelas, bem como o aspecto da linha espiral existente nas extremidades destas fibras.

A figura seguinte foi extraída do trabalho de Bonneau ⁴⁴ e mostra uma projeção da lamela octaédrica no plano xy indicado na figura mostrada acima. Podemos observar a disposição dos átomos constituintes da camada externa destas fibras, bem como as terminações das lamelas, que são mostradas aqui em duas direções como mostra a figura acima. A figura abaixo também indica os átomos com baixo número de coordenação devido as rupturas da sua estrutura, bem como cátions compensadores e vacâncias catiônicas que podem existir nesta superfície.

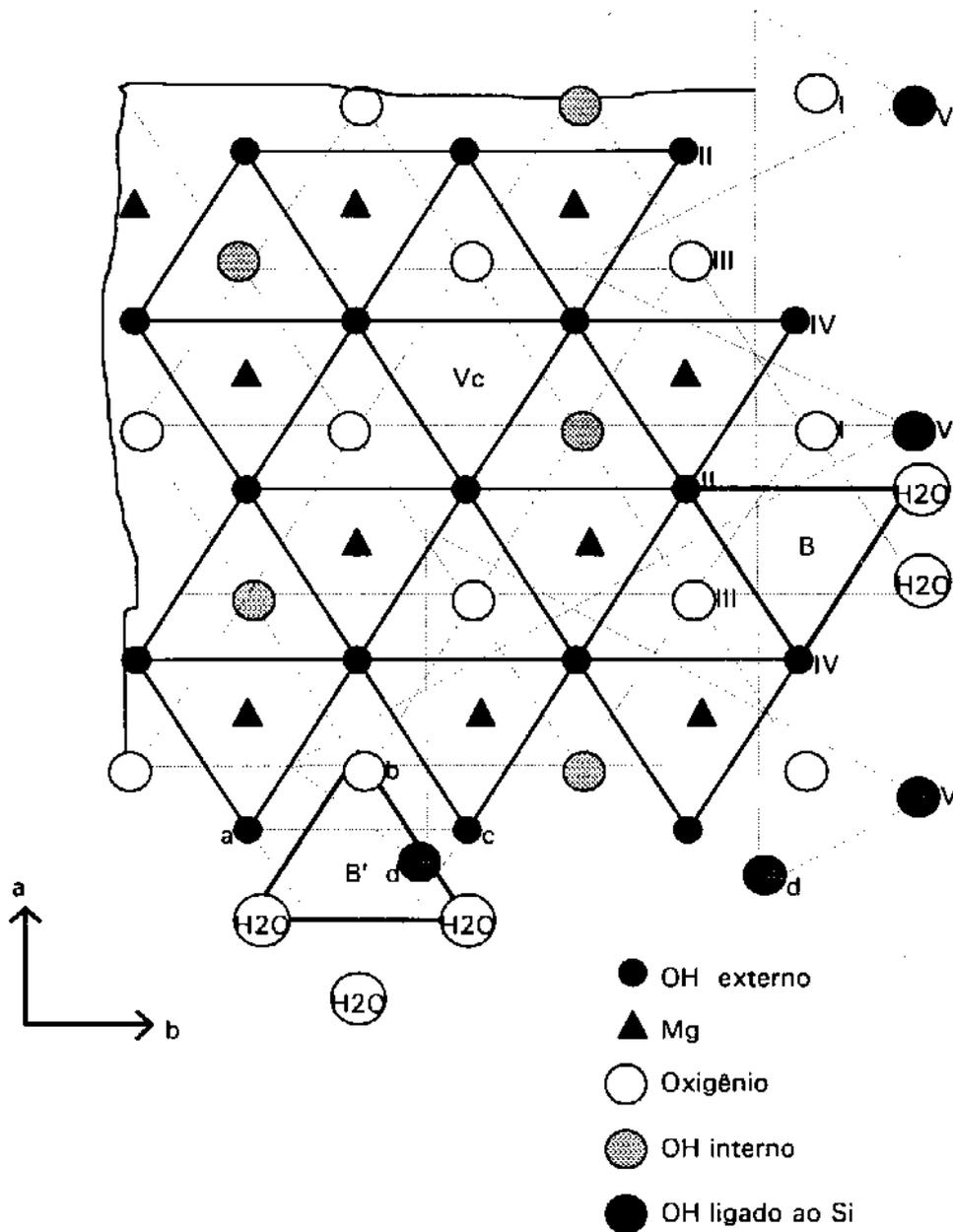


Figura 4: Projeção no plano xy da lamela de hidróxido de magnésio (brucita) da crisotila. Em I, III e b têm-se oxigênio em baixa coordenação. Em II, IV, a e c têm-se hidroxilas em baixa coordenação. Em V e d têm-se hidroxilas ligadas ao silício. Em B e B' têm-se sítios octaédricos para cátions compensadores. Em Vc tem-se uma vacância catiônica.

1.7- Estudos de Imobilizações Sobre a Superfície da Crisotila

A crisotila é um material natural com propriedades mecânicas, térmicas e químicas que permitem sua utilização em diversos segmentos da indústria, além de ser relativamente abundante no Brasil ⁴⁵ e conseqüentemente de baixo custo.

Suas principais aplicações têm sido na indústria de fibrocimento, como isolante térmico e acústico, como carga ou reforço em diversos tipos de blendas poliméricas, lonas de freio e tecido anti-fogo. Devido suas propriedades de adsorção, tem sido aplicada ⁴⁶ juntamente com a celulose na confecção de filtros de profundidade, os quais são utilizados na fabricação de vacinas, clarificação de fermentados alcoólicos e mesmo para filtração aprotéica de injetáveis.

Recentemente a crisotila brasileira tem sido explorada como suporte para diversos catalisadores, tanto biológicos ^{47, 48} utilizados para a fermentação alcoólica, como inorgânicos ⁴⁹, utilizados para a oxidação de compostos orgânicos e também catalisador Ziegler-Natta ⁵⁰. Além de catalisadores, foram imobilizados reagentes orgânicos que passam a ter maior especificidade quando suportados do que quando livres ⁵¹⁻⁵⁴. Tem sido testada também como material de recheio de colunas para cromatografia líquida, na resolução de misturas enantioméricas após a imobilização de substâncias quirais na sua superfície. Recentemente também tem sido explorada sua utilização para a imobilização de dióxido de titânio ⁵⁵, visando a degradação catalítica de polímeros orgânicos.

Pelo fato da crisotila ser um material natural, suas propriedades podem ser variáveis devido as diferentes condições em que foram cristalizadas nas amostras de diferentes procedências, assim como devido as impurezas e ainda os substituintes isomórficos no retículo cristalino, e também pelas condições a que as fibras são submetidas durante o processo de beneficiamento ⁵⁶.

Para uma melhor padronização das propriedades das crisotilas proveniente da Mina de Canabrava, situada em Uruaçu (Go), as mesmas foram submetidas a tratamentos de purificação e separação das fibrilas individuais dos feixes paralelamente empacotados, objetivando a obtenção de uma maior área específica ⁵⁷⁻⁶⁰ e maior capacidade de adsorção. Para um maior domínio sobre os sistemas em que estas têm sido aplicadas, foi feita neste trabalho uma minuciosa caracterização da sua superfície através da análise de imagens obtidas por microscopia de força atômica, bem como foram estudadas suas propriedades de adsorção em meio orgânico, utilizando tanto técnicas cromatográficas como espectroscópicas, as quais serão abordadas com maiores detalhes na seqüência deste trabalho.

1.8- Caracterização de Superfícies por Microscopia de Força Atômica

A construção de uma sonda capaz de realizar a varredura de superfícies não condutoras e a obtenção da imagem desta, levou à criação do microscópio de força atômica (MFA), cinco anos depois do aparecimento do microscópio de tunelamento ⁶¹. As forças interatômicas atuantes entre a ponta de uma sonda microscópica e a superfície a ser mapeada são normalmente descritas pelo potencial de Lennard-Jones,

$$U(r) = -U_0 \left[\left(\frac{r_0}{z} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{z} \right)^6 \right] \quad (1)$$

onde z é a distância entre os átomos que estão interagindo e U_0 e r_0 são respectivamente a energia e a distância de equilíbrio. A força resultante da interação entre estes átomos varia de atrativa para repulsiva quando a distância entre eles passa a ser menor que r_0 .

Quando a ponta da sonda se aproxima dos átomos da camada externa de uma superfície, a sobreposição das nuvens eletrônicas resulta numa força repulsiva e forte, a qual é proporcional a densidade eletrônica total. As forças dispersivas e de longo alcance do tipo van der Waals, assim como as forças de Coulomb e interações entre dipolos, são as responsáveis pela parte atrativa do potencial de Lennard-Jones. São estas forças atrativas e repulsivas que podem ser detectadas durante um experimento de varredura de forças. O mapeamento destas nas diferentes regiões de uma dada superfície pode fornecer informações detalhadas sobre sua topografia.

Existem basicamente dois tipos de microscopia de força: a microscopia de força atômica por contacto e por não-contacto. Estas têm como base as interações repulsivas e atrativas respectivamente.

O comportamento das forças atrativas entre objetos macroscópicos de diferentes geometrias tem sido teoricamente calculado ^{62,63}, e no caso da interação entre uma esfera de raio R_0 e um plano, a dependência das forças atrativas com a distância (z) é dada pela equação:

$$F = \frac{AR_0}{6z^2} \quad (2)$$

onde A é a constante de Hamaker, que está relacionada ao material. A dependência desta força é um pouco diferente da aceita para as interações interatômicas. Entretanto a sugestão da aditividade das interações moleculares no estado sólido, a qual foi utilizada na derivação da equação (2) não é muito bem fundamentada ⁶⁴. Numa descrição teórica mais precisa, onde as interações mecânicas são explicadas com base em flutuações do campo magnético, equações mais gerais para a teoria macroscópica entre as forças intermoleculares são obtidas ⁶⁵. Os parâmetros mais importantes das equações finais que foram obtidas são as constantes dielétricas entre os materiais participantes da interação, as quais são complexas e

dependentes da frequência do campo eletromagnético.

É importante mencionar que estes resultados teóricos possuem bom nível de concordância com dados que foram obtidos experimentalmente. A dependência da força com a distância entre objetos macroscópicos foi extensivamente estudada ⁶³ num aparelho de força desenvolvido em 1980, onde foram detectadas forças atrativas da ordem de 10^{-8} N, a distâncias de separação que vai desde centenas de nanômetros até menos de 30 nm. Para a detecção das forças atrativas foram utilizadas microbalanças com "feedback" de forma a superar as dificuldades experimentais, e as distâncias de separação foram medidas opticamente através das franjas de Newton. Desta forma foram obtidas forças de adesão para vários materiais diferentes, as quais mostraram boa concordância com as previsões teóricas ⁶⁵.

Os resultados obtidos para vários materiais experimentados apresentaram os melhores resultados quando calculados através da equação,

$$F(z) = \frac{2\pi R_0 B}{3z^3} \quad (3)$$

onde B é uma constante, e está relacionada com a constante dielétrica dos materiais envolvidos.

A MFA por contacto proporciona imagens com melhor resolução do que as por não contacto. O registro de variações das forças repulsivas é tão simples quanto o das forças atrativas. As maiores vantagens da MFA em relação a outros tipos de instrumentos existentes para medidas de forças estão relacionadas com a sua maior sensibilidade e grande precisão na avaliação de corrugações verticais. Devido a forte dependência das forças repulsivas com a distância, as corrugações das superfícies podem ser detectadas com precisão através desta técnica. A resolução vertical da MFA é maior do que a obtida por microscopia eletrônica de varredura ou por interferometria óptica ⁶⁶.

O registro de topografias de superfícies, em escala atômica, é propriedade única das MFA por contacto e microscopia de tunelamento, as quais expandiram os horizontes dos métodos microscópicos nos últimos anos.

Superfícies monotonicamente achatadas ou lamelares, como por exemplo a mica e o grafite podem ser examinados com sucesso por MFA, em escala atômica ^{67, 68}. No presente momento, a resolução da MFA por contacto é próxima da obtida por microscopia de tunelamento.

Apesar do rápido desenvolvimento de instrumentos comerciais de MFA e a expansão de suas aplicações a materiais mais moles, como os biológicos e inclusive células vivas, têm sido encontradas muitas dificuldades experimentais na aplicação adequada desta técnica.

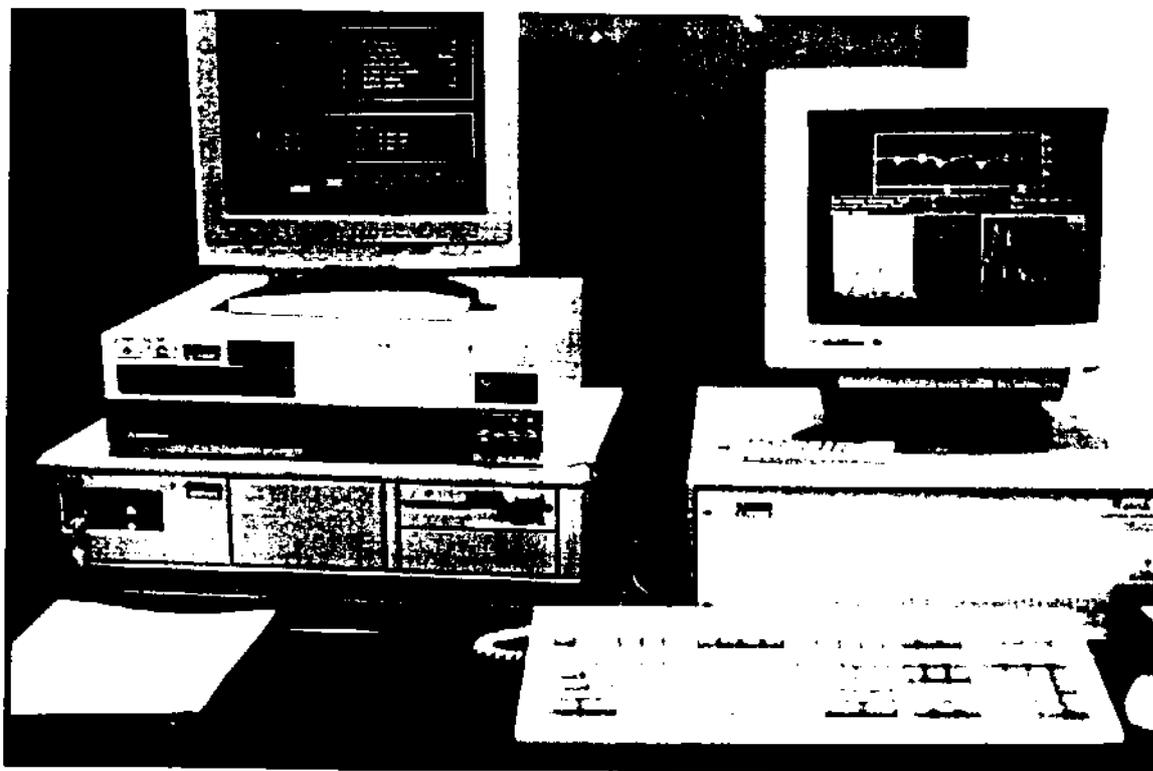
Os principais problemas estão relacionados com o controle da força aplicada sobre a amostra durante as medidas, nos diferentes ambientes, e também devido a geometria da ponta da sonda. No presente momento, uma cuidadosa escolha das condições experimentais

e das sondas mais apropriadas para cada tipo de amostra é um passo extremamente importante para a utilização da MFA com sucesso.

1.9- O Microscópio de Força Atômica

O instrumento utilizado nos experimentos de MFA deste trabalho foi um Nanoscope II, da Digital Instruments Inc. Este foi operado no modo por contacto, sendo que todas as pontas utilizadas possuíam geometria piramidal. O equipamento era interfaciado a um computador que continha um monitor para o comando das partes mecânicas da cabeça bem como dos sensores ópticos, e um outro monitor utilizado para a aquisição das imagens. Estas imagens eram capturadas, armazenadas e tratadas por um sofisticado "software", o qual possibilitava também o tratamento estatístico bem como a realização de medidas precisas nas imagens adquiridas.

A foto abaixo mostra os dois monitores citados, sendo que o da esquerda é o que foi utilizado para o comando das partes mecânicas da cabeça e dos sensores ópticos, enquanto o da direita é o que foi utilizado para a visualização das imagens.



Fotografia 1: Foto do computador e dos monitores do instrumento Nanoscope II, sendo o da esquerda utilizado para o comando da cabeça e do sensor óptico, e o da direita para a aquisição das imagens.

O esquema a seguir mostra em detalhes o princípio de funcionamento da cabeça e da parte óptica do instrumento.

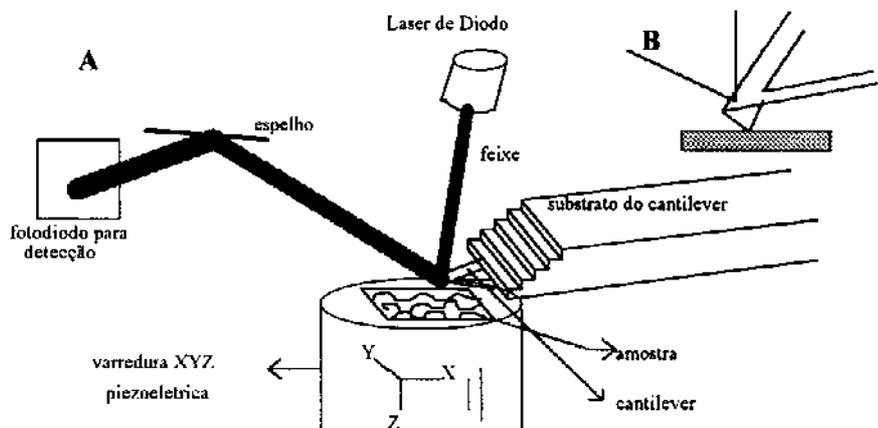


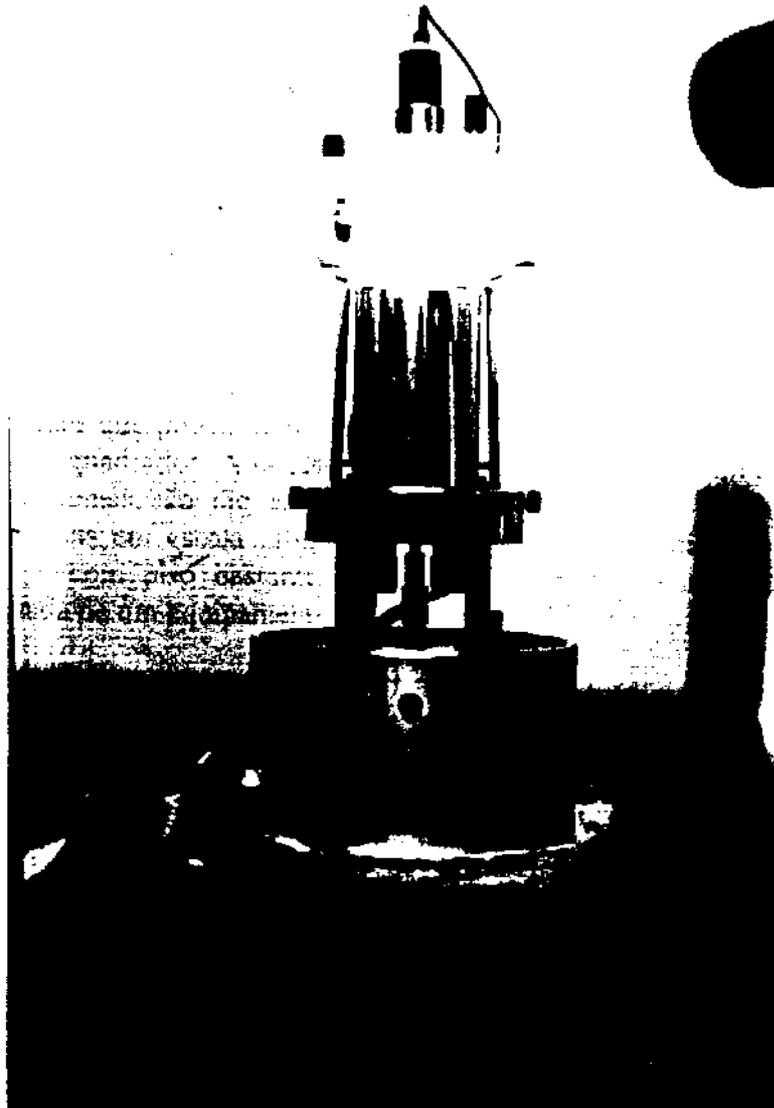
Figura 5: A: Princípios de operação do microscópio de força atômica. B: aproximação da ponta da sonda, localizada próxima da superfície da amostra.

Uma haste bastante delicada, contendo na sua extremidade um cristal microscópico (ambos de Si_3N_4) é utilizado como sensor das forças que atuam entre os átomos mais externos da ponta do cristal e os da superfície sob investigação (parte B da figura). A flexão da haste no sentido vertical para cima será então proporcional à intensidade da força de repulsão. Pode-se fazer o registro das deflexões desta haste através de medidas ópticas ⁶⁹, as quais proporcionam resultados mais precisos. Os elementos ópticos utilizados neste equipamento são: um laser de diodo, um espelho, e um fotodiodo com duas segmentações. O feixe do laser é refletido numa fina cobertura de ouro sobre a superfície da haste e é direcionado por um espelho ao fotodetector. As deflexões da haste são amplificadas pelo braço que a sustenta. As variações do sinal no detector são proporcionais aos deslocamentos verticais da ponta do cristal devido a topografia da amostra.

Estimativas obtidas ⁷⁰ mostraram que as características das superfícies são amplificadas em torno de 750 e 1500 vezes para hastes de 200 e 100 μm respectivamente. Os sinais no fotodetector são utilizados para o controle do eixo z da varredura do cristal piezoelétrico. As variações nos sinais do fotodetector são provocadas pelo seu compromisso com as diferentes forças a que a ponta é submetida pela superfície sob varredura. A grandeza medida possui um caráter similar à corrente de tunelamento na microscopia de tunelamento.

A varredura de uma amostra sob a ponta do sensor se inicia quando a superfície da amostra entra em contacto com a ponta do cristal e as forças repulsivas assumem então valores significativamente detectáveis. O mesmo equipamento pode ser utilizado tanto para a microscopia de força atômica quanto para a de tunelamento, com excessão da ponta utilizada.

A fotografia seguinte mostra a cabeça do instrumento Nanoscope II, onde a parte superior e mais iluminada é o compartimento de amostras. No momento da captura das imagens este dispositivo deve estar protegido por uma campânula para a isolação de vibrações acústicas, bem como sua base deve estar sobre uma bancada bastante rígida de modo a se evitar vibrações mecânicas.



Fotografia 2: Cabeça do instrumento Nanoscope II, sendo que o compartimento da amostra e da sonda se encontra localizado na parte superior e mais iluminada, enquanto na

parte inferior aparece um mostrador com o valor da corrente no detector.

Atualmente, a mesma unidade eletrônica e estação computadorizada com "software" ligeiramente diferentes, podem ser utilizados para as técnicas de força atômica e tunelamento.

Para a aproximação da amostra a ser examinada com a ponta do sensor é utilizado um motor de passo, e o indicador eletrônico do fotoelemento é instalado na sua base da cabeça, e fica abaixo da lâmpada vermelha vista na foto acima. A parte móvel é a que contém a amostra e é instalada na parte central de um suporte, onde existem dois botões para ajuste manual da posição. Um terceiro ajuste comandado pelo motor de passo através do "software" é que faz o ajuste mais fino.

O sistema de detecção óptico, (um laser de diodo, espelhos e um fotodetector com lentes) é incorporado na porção superior da cabeça. Nesta porção existem suportes para a instalação da haste que contém a ponta. Esta pode ser ajustada através de botões micrométricos para o posicionamento da ponta nas diferentes regiões da amostra a ser sondada.

Pontas com diferentes tamanhos proporcionam imagens com ampliações diferentes. Portanto várias sondas podem ser utilizadas numa mesma amostra para a obtenção de imagens que podem cobrir áreas desde $\sim 150 \times 150 \mu\text{m}^2$ até áreas em escala de alguns nanômetros quadrados. A necessidade da proteção da cabeça do MFA contra ruídos acústicos e vibracionais são tão essenciais quanto sua própria operação. No caso da obtenção de imagens em escala atômica estes fatores se tornam mais relevantes ainda. Locais isolados e com piso bastante firme são exigências mínimas necessárias para a instalação adequada de um equipamento de MFA.

O comportamento estático do sensor de força pode ser considerado com base na mecânica clássica. A altura da haste, dz , que normalmente é muito menor que seu comprimento (usualmente 100 ou 200 μm), pode ser obtida pela equação:

$$EI(x)d^2z/dx^2 = M(x) \quad (3)$$

onde $I(x)$ é o momento de inércia, E é o módulo elástico e $M(x)$ é o momento devido ao deslocamento provocado na superfície superior da ponta por uma força externa aplicada na sua extremidade, e é igual ao momento de sua flexão interna. Na grande maioria dos casos $M(x) = F_z(x-l_c)$, onde F_z é a força aplicada a haste e l_c é a lagura da mesma. Têm sido analisadas diferentes formas geométricas de hastes, e no caso da triangular a sua constante de força tem a forma de uma parábola. Constantes de forças típicas para as sondas comerciais de vários tamanhos estão na faixa de 0,06 a 0,2 N/m. A faixa de intensidade das forças em que estas sondas são sensíveis para detecção e medidas na MFA está entre 10^{-7} e 10^{-11} N.

Outra característica importante da haste é sua frequência de ressonância. Esta deve ser mais alta possível, pois neste caso a sensibilidade a ruídos de baixa frequências, principalmente devido a vibrações acústicas e mecânicas serão bastante diminuídas. As

sondas comerciais são cuidadosamente microfabricadas e em geral, são satisfatórias com este respeito, possuindo frequências de ressonância mínimas em torno de 20kHz. A rigidez das partes mecânicas envolvidas também é um requisito adicional importantíssimo para a redução dos ruídos nos sinais captados.

O ajuste das pontas sobre a amostra de forma apropriada é essencial para a obtenção de imagens adequadas por MFA, e é uma das etapas mais importante durante os experimentos. Atualmente pontas com geometria piramidal são as mais comumente utilizadas e são disponíveis comercialmente. Porém existem algumas dificuldades relacionadas à sua geometria, principalmente a espessura da ponta do cristal. Sondas piramidais não podem detectar com exatidão o perfil de superfícies altamente rugosas. Isto tem levado ao surgimento de alguns acessórios que têm possibilitado a expansão dos limites de aplicações da MFA. Como controle, é importante a confirmação da geometria da ponta obtida comercialmente por microscopia eletrônica de varredura o que pode detectar possíveis pontas defeituosas. Entretanto este controle não é suficiente para determinar a qualidade final da ponta examinada que deve ser perfeita para a obtenção de boas imagens em escala atômica. Magonov ⁶⁴ ressalta que menos de 10% das pontas disponíveis comercialmente possibilitam imagens boas em escala atômica. Os melhoramentos na MFA por contacto são estreitamente ligados a um melhor domínio na manufatura de pontas que devem ser tão pequenas quanto possíveis.

1.10- Modos de Operação do Microscópio de Força

Os modos básicos de operação do microscópio de força são dois: o modo tunelamento e o modo força atômica. Existem analogias entre as medidas da corrente no modo tunelamento e as de altura no modo força atômica. É interessante notar que a MFA permite a obtenção de imagens em meio líquido ⁷⁰, em celas especialmente construídas e também o estudo eletroquímico "in situ", através de celas eletroquímicas especialmente construídas.

A MFA em líquidos virá a favorecer os estudos em materiais biológicos no seu meio natural. A obtenção de imagens em meio líquido podem ser realizadas à forças ainda menores, expandindo assim sua aplicação para os materiais mais moles ⁷¹.

Embora a MFA tenha sido criada visando a obtenção de imagens para materiais não condutores, o microscópio de força proporciona também a possibilidade para aplicação como um aparelho para medidas de forças. O comportamento das forças entre a ponta da sonda e a superfície nas faixas em que são atrativas e repulsivas podem ser examinadas com um microscópio de força comercial. Estes experimentos podem ser importantes para o entendimento de várias propriedades da superfície como adesão, fricção, etc...

O conhecimento do comportamento da força é também importante para a otimização das condições de obtenção das imagens de materiais diferentes, especialmente no caso de amostras muito moles. A detecção da curva de força é um requerimento necessário antes da obtenção das imagens. Esta curva dá as informações sobre a precisão da interação e permite

a otimização da sensibilidade no fotodetector. O comportamento da força pode ser armazenado de maneira especial, utilizando o microscópio como uma versão moderna de um aparelho de força.

O comportamento da força durante sua medida, quando realizada em ar, mostra ser influenciada pela fina camada de água e substâncias orgânicas existentes sobre a superfície sondada. Este efeito leva a formação de um menisco de força que é dependente de vários fatores, incluindo umidade e a natureza da superfície. Uma curva de força típica para o Si_3N_4 e a mica, registrada em ar, é apresentada na figura seguinte. A curva de força é calculada a partir das deflexões da haste versus a distância de deslocamento do piezelétrico trabalhando em regime cíclico da seguinte forma: a amostra é primeiramente movida pra cima na direção vertical de forma a permitir que entre em contacto com a ponta, e então é movida novamente pra baixo. Durante a aproximação, quando a amostra se aproxima da ponta é detectada uma força atrativa. A atração da ponta pela superfície é aumentada pelas camadas finas de liquido adsorvido entre as superfícies interagindo. Quando o ápice da ponta entra em contacto com a superfície da amostra a interação resultante passa a ser repulsiva (ponto 0,0 na figura).

A situação é diferente quando a amostra é movida na direção oposta. Durante o afastamento da amostra a ponta fica flexionada na direção da amostra a distâncias maiores que zero até uma distância na qual a ponta é repelida da a superfície da amostra durante a separação. Existe uma histerese bem definida nas curvas de força versus distância para a aproximação e afastamento. Esta é normalmente utilizada como medidas da força de adesão. A obtenção de imagens em MFA podem ser realizadas em algum ponto operacional ao longo da linha A-A na curva de força pelo ajuste no sinal do fotodetector, o qual pode ser variado durante a varredura.

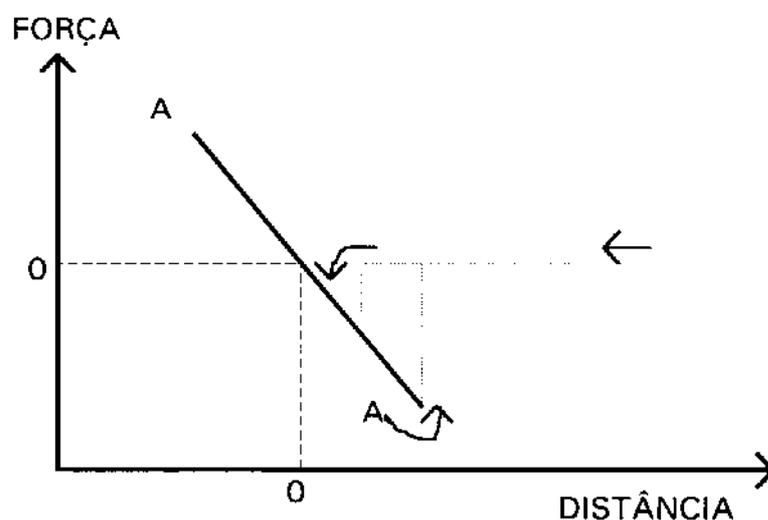


Figura 6: Curva de força tipicamente encontrada durante os experimentos de MFA quando a amostra se aproxima e se afasta da ponta do sensor. Este movimento é descrito pelas setas. As varreduras podem ser realizadas para as forças ao longo da linha A-A. O

ponto inferior desta linha corresponde a à força limite para a perda de contacto.

O ponto onde as forças repulsivas são as menores possíveis fica no ponto próximo da perda de contacto. Neste ponto a força líquida resultante é atrativa e as variações no componente repulsivo podem ser detectadas. As forças de van der Waals entre uma ponta de aproximadamente 20 nm e uma superfície quando medida no ar, na situação em que as forças repulsivas são mínimas é da ordem de 6nN ⁷².

A dependência da curva de força com o ambiente em que o experimento é realizado é bastante grande, e tanto a forma da curva como o valor na variação da força na perda de contacto são drasticamente mudadas quando o experimento é realizado em meio líquido.

A possibilidade de se obter medidas de MFA por não contacto com instrumentos disponíveis comercialmente têm se tornado possível apenas recentemente, a partir de 1989. Operando desta maneira, a ponta fica relativamente mais distante da amostra, com distâncias aproximadas entre 10-100 nm.

A detecção das forças atrativas se torna mais difícil devido estas serem mais fracas do que as repulsivas e a sua dependência com a distância de separação entre a ponta e a amostra são portanto menos pronunciadas.

Ao contrário da forma estática do registro das deflexões da haste que é aplicada na MFA por contacto, uma detecção dinâmica é utilizada na MFA por não-contacto. Uma haste rígida é vibrada por um direcionador piezoelétrico, e o gradiente vertical das forças atrativas induz a uma mudança na frequência ressonante. Então este deslocamento na frequência ou variações de fase e amplitude podem ser registradas. Desta forma podem ser obtidos mapas de superfícies de amostras de diferentes rigidez.

A resolução espacial da técnica por não-contacto é menor do que a por contacto, entretanto com o melhoramento da detecção, determinadas características de apenas alguns nanômetros podem ser resolvidas pela técnica do não-contacto.

1.11- Cromatografia Inversa como Ferramenta para Estudos de Superfícies

Nos últimos vinte anos, a cromatografia inversa têm sido muito utilizada para estudos de propriedades termodinâmicas de fases estacionárias ⁷³⁻⁷⁶, bem como da adsorção de materiais orgânicos e inorgânicos. A técnica baseia-se na adsorção reversível de moléculas-sonda conhecidas, a diluições infinitas, sobre a superfície sólida estudada.

Tempos de retenção e formas dos cromatogramas eluídos fornecem informações sobre a natureza dos processos de adsorção, que possibilitam a obtenção de parâmetros termodinâmicos, tais como variações de entalpia, energia livre e entropia. Esta técnica tem sido aplicada para a obtenção de isotermas de adsorção ^{77, 78}, cálculos dos componentes

dispersivos da energia superficial devido às forças de London, áreas superficiais de alguns adsorventes, parâmetros de Flory-Huggins, coeficientes de difusão de determinadas substâncias em algumas fases estacionárias, e propriedades ácido-base de algumas superfícies ^{79,80}.

1.12- Estudo das Interações Doador-Aceptor Através da Análise de Dados de Cromatografia Inversa

As interações interfaciais entre uma superfície sólida e o meio líquido que a envolve são determinadas por propriedades inerentes dos materiais envolvidos. A magnitude destas forças interfaciais podem variar desde ligações químicas fortes de natureza iônica ou covalente até interações comparativamente fracas como as do tipo van der Waals.

Fowkes ⁸¹ propôs uma descrição quantitativa das interações nas interfaces gás-sólido baseadas no conceito doador-aceptor. Esta teoria envolve os calores das interações ácido-base nestas interfaces, ΔH^{ab} , parâmetro este de difícil obtenção a partir de medidas através de calorimetria convencional. A cromatografia inversa pode proporcionar um parâmetro relacionado a este, chamado de calor de adsorção a diluição infinita e representado aqui por ΔH . Este parâmetro pode ser precisamente calculado a partir da inclinação da curva de $\ln V_g$ versus $1/T$, onde V_g é o volume de retenção específico da molécula sonda injetada na fase estacionária sob estudo e T a temperatura absoluta. ΔH e ΔH^{ab} podem ser relacionados teoricamente, e aqui as deduções são estendidas aos sistemas sólido-líquido, como se segue.

O trabalho de adesão termodinâmico por unidade de área (W_a) pode ser definido por:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4)$$

onde γ_1 e γ_2 são as energias livres superficiais por unidade de área das fases 1 e 2 respectivamente, e γ_{12} é a energia livre interfacial por unidade de área entre as fases 1 e 2. Pode-se expressar γ_{12} em função de γ_1 e γ_2 :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 + 2\psi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (5)$$

onde ψ é um parâmetro de ajuste com valor próximo da unidade. A energia livre superficial por unidade de área de uma dada substância pode ser considerada como sendo a soma das contribuições dos seus vários componentes,

$$\gamma = \sum_i \gamma' \quad (6)$$

onde cada γ^i provém de forças distintas, tais como dispersão ($i=d$), dipolo ($i=p$) e interações de hidrogênio ($i=h$).

Uma expressão para o trabalho de adesão termodinâmico por unidade de área pode ser obtida à partir da combinação das equações anteriores, onde:

$$W_a = 2\psi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} = \sum_i W_a^i \quad (7)$$

Se $\psi=1$, podemos assumir que $W_a^d = 2(\gamma_1^d\gamma_2^d)^{1/2}$, $W_a^p = 2(\gamma_1^p\gamma_2^p)^{1/2}$ e $W_a^h = 2(\gamma_1^h\gamma_2^h)^{1/2}$.

Na teoria das soluções regulares, a entalpia de mistura ΔH_m pode ser dada pela equação abaixo

$$\Delta H_m = V_m\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

onde V_m é o volume total da solução e ϕ_1 e ϕ_2 são as frações de volumes dos componentes 1 e 2 respectivamente.

Por outro lado, ΔH_m , e os parâmetros de solubilidade, δ , são também frequentemente divididos em vários componentes, de acordo com o tipo de forças envolvido:

$$\Delta H_m = \sum_i \Delta H_m^i \quad (9)$$

$$\delta^2 = \sum_i (\delta^i)^2 \quad (10)$$

Assim ΔH_m^d pode ser dado pela expressão com os componentes dispersivos para os parâmetros de Hildebrand, onde $\Delta H_m^d = V_m\phi_1\phi_2(\delta_1^d - \delta_2^d)^2$, e similarmente ΔH_m^p pode ser dado por $\Delta H_m^p = V_m\phi_1\phi_2(\delta_1^p - \delta_2^p)^2$.

Uma descrição apropriada tanto para as ligações de hidrogênio como para as interações dipolo-dipolo foi proposta por Fowkes baseado nas interações do tipo ácido-base. De acordo com Drago, existe uma correlação empírica entre a entalpia de mistura de um ácido (ou acceptor de elétrons) e uma base (ou doador de elétrons), dada por:

$$-\Delta H^{ab} = C_a C_b + E_a E_b \quad (11)$$

Dois parâmetros empíricos são atribuídos a cada ácido (C_a e E_a) e a cada base (C_b e E_b), que quando substituídos na equação (11) proporciona um valor aproximado da entalpia para o par ácido-base, ΔH^{ab} .

Aplicando estas equações para interações em interfaces de polímeros, Fowkes e colaboradores propuseram duas aproximações básicas:

Primeiro, as interações na interface de um polímero são constituídas principalmente por dois componentes: um dispersivo e outro ácido-base. As interações de hidrogênio estão incluídas no componente ácido-base e as interações dipolo-dipolo que são em geral bem menores e são então desprezadas. Esta aproximação resulta nas seguintes equações:

$$W_a = W_a^d + W_a^{ab} \quad (12)$$

$$\Delta H_m = \Delta H_m^d + \Delta H_m^{ab} \quad (13)$$

Na segunda aproximação Fowkes assumiu que a equação 11 pode ser aplicada a sistemas de polímeros. Para a verificação desta aproximação é necessária a obtenção tanto do componente dispersivo como do componente ácido-base da entalpia, o que é muito difícil por calorimetria convencional.

Entretanto, de acordo com a teoria cromatográfica a entalpia de adsorção entre a molécula sonda e a fase estacionária, ΔH num sistema sólido-líquido é dada por:

$$-\Delta H = R \frac{\partial \ln V_g}{\partial (1/T)} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_{12} \quad (14)$$

onde R é a constante dos gases, ΔH_1 é a entalpia de fusão do composto injetado, ΔH_2 é a entalpia de dessorção do solvente, determinada pelo calor necessário para a formação de uma vacância na fase estacionária quando uma molécula de solvente é inserida neste local e ΔH_{12} é a entalpia de interação entre o composto injetado e a fase estacionária. De acordo com a aproximação de Fowkes, temos que:

$$\Delta H_{12} = \Delta H^d + \Delta H^{ab} \quad (15)$$

Substituindo na equação (13), temos:

$$-\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H^d - \Delta H^{ab} \quad (16)$$

Esta equação correlaciona ΔH e ΔH^{ab} , como pretendido.

1.13- Estudo da Adsorção a Partir de Solução Por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência com o uso de detectores sensíveis permite o estudo da adsorção a partir de solução, principalmente nas regiões de baixa concentração a qual é inacessível por outros métodos ⁸².

A utilização de adsorventes microporosos, com partículas pequenas (<10 μm), a baixa viscosidade e velocidade ótima do vazão de fase móvel, nos casos onde as energias de adsorção envolvidas não são muito elevadas, permitem a aproximação de que o equilíbrio termodinâmico possa ser atingido, mesmo sob as condições dinâmicas de um experimento cromatográfico.

Se isto é válido, em primeiro lugar é possível a obtenção da constante de Henry, $k_{\Gamma,c,1}$ para a adsorção à partir de uma solução, onde Γ é o valor da adsorção de Gibbs por unidade de área do adsorvente, c é a concentração, em mols/volume, da solução em equilíbrio, e o índice 1 indica que os valores de Γ são limitados à situação onde $c \rightarrow 0$. O volume de retenção da coluna para uma amostra de tamanho zero é denominado então $V_{A,0}$, onde A é a área superficial do adsorvente na coluna. Em segundo lugar permite determinar a parte inicial da isoterma de adsorção à partir de uma solução. Esta isoterma pode também ser calculada a partir da forma dos cromatogramas obtidos ⁸².

1.14- Constante de Henry Para a Adsorção em Sistemas Sólido-Líquido

A cromatografia gasosa utiliza detectores muito sensíveis e conseqüentemente consegue detectar quantidades muito pequenas (picogramas) de amostra. Sob as condições de cromatografia no equilíbrio pode-se fazer a medida direta da constante de equilíbrio de adsorção em sistemas gás (vapor)/adsorvente, como sendo igual a constante de Henry $k_{\Gamma,c,1}$. Uma vez que a constante de equilíbrio é independente da concentração, a constante de equilíbrio de adsorção pode ser obtida por:

$$k = \Gamma \gamma / c \gamma^v = k_{\Gamma,c,1} \quad (17)$$

onde γ e γ^v são os coeficientes de atividade das concentrações de adsorbato no estado

adsorvido e no estado gasoso onde estão livres da ação de forças adsorptivas. As interações intermoleculares adsorbato-solvente (eluente) diminuem a inclinação inicial das isotermas de adsorção obtidas a partir de solução, quando comparadas com a adsorção do mesmo adsorbato no mesmo adsorvente em fase gasosa. Isto reflete nos valores das constantes de Henry. Entretanto a curvatura na parte inicial da isoterma de adsorção obtida a partir de uma solução é normalmente menor que da adsorção a partir de fase gasosa. Isto facilita, sob condições apropriadas, a determinação por cromatografia líquida do volume de retenção $V_{R,i}$ diretamente da posição do pico do cromatograma obtido, para amostras muito pequenas de adsorbato, apesar da menor sensibilidade dos detectores na cromatografia líquida.

Os potenciais químicos do componente i no estado adsorvido, μ_i e na solução μ_i^v são iguais no equilíbrio:

$$\mu_i = \mu_i^v \quad (18)$$

Podemos então expressar μ_i^v da seguinte forma:

$$\mu_i^v = \mu_i^{v,0} + RT \ln c_i \gamma_i^v \quad (19)$$

onde o coeficiente de atividade na solução em equilíbrio $\gamma_i^v \rightarrow 1$ quando $c \rightarrow 0$ e $\mu_i^{v,0} = \mu_i^v$ quando $c_i \gamma_i^v = 1$.

De forma semelhante podemos escrever uma expressão para μ_i , onde:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \Gamma_i \gamma_i \quad (20)$$

onde o coeficiente de atividade $\gamma_i \rightarrow 1$ quando $\Gamma_i \rightarrow 0$.

Nesta expressão $\mu_i^0 = \mu_i$ quando $\Gamma_i \gamma_i = 1$.

Introduzindo as equações (19) e (20) na equação (18) obtemos a seguinte expressão para o componente i ,

$$\frac{\Gamma_i \gamma_i}{c_i \gamma_i^v} = \exp \frac{\mu_i^0 - \mu_i^{v,0}}{RT} = k_{\Gamma_i, \gamma_i} = k_{\Gamma_i, \gamma_i, 1} = V_{R,i,1} \quad (21)$$

Uma vez que a constante de equilíbrio K_{Γ_i, γ_i} não depende da concentração c_i ,

Pode ser determinada a dependência de γ_i sobre Γ_i a partir das isotermas de adsorção obtidas em solução, $\Gamma_i = f(c_i)$, onde

$$\gamma_i = k_{\Gamma_i, \gamma_i, 1} \frac{c_i}{\Gamma_i} \gamma_i^v \quad (22)$$

É possível obter a dependência de γ_i^v com c_i a partir das propriedades da solução.

A correlação das isotermas de equilíbrio entre as fases móvel e estacionária com a forma do pico cromatográfico no equilíbrio tem sido objeto de discussões em vários artigos, tanto para a cromatografia gasosa como para a líquida ⁸³⁻⁸⁶.

O método de Glukauf ⁸³ para o cálculo de isotermas à partir dos cromatogramas obtidos no equilíbrio, tem sido utilizado em vários trabalhos ⁸⁷⁻⁸⁹. A baixa difusão das moléculas no meio líquido proporcionam um alargamento do pico cromatográfico, causando alguma dificuldade nestes cálculos. Porém a utilização de métodos gráficos permite correções ^{82, 86, 89}.

1.15- Obtenção de Isotermas de Adsorção a Partir de Medidas Por Cromatografia Líquida

O método de Chuduk ⁹⁰ foi utilizado para se determinar as isotermas de adsorção. Estas foram deduzidas das alterações dos tempos de retenção, bem como das áreas sob os picos cromatográficos com a quantidade injetada do componente *i*, em condições de equilíbrio e foram calculadas graficamente.

O valor da adsorção de Gibbs, Γ_i pode ser calculado pela equação:

$$\Gamma_i = \int V_r \cdot dc_i \quad (23)$$

onde V_r é o volume de retenção do adsorbato ($\text{cm}^3/\text{coluna}$) e c_i a concentração do componente *i* na fase móvel, considerando a altura do pico cromatográfico (mol/cm^3).

Os valores de V_r e c_i foram obtidos dos cromatogramas, de acordo com a equação,

$$\Gamma_i = m_i \cdot I_1 / A I_2 \quad (24)$$

onde A é a área superficial do adsorvente na coluna (m^2/g) e m_i foi a quantidade em moles dos produtos injetados na coluna.

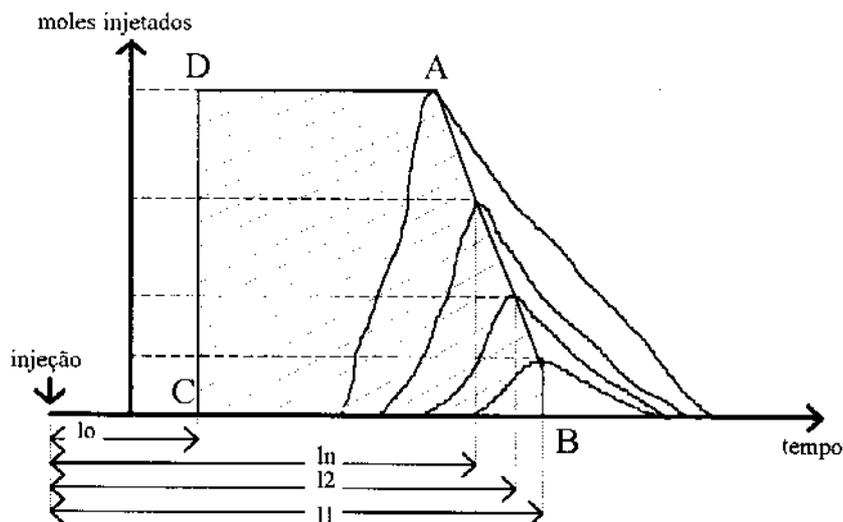


Figura 7: Efeito observado nos cromatogramas em função da quantidade do componente i na FM, e também a área ABCD que é obtida graficamente.

A integral I_1 da equação abaixo foi obtida graficamente e é representada pela área ABCD da figura acima. A curva AB é a conexão dos máximos dos picos.

$$I_1 = \int (l_n - l_0) dh \quad (25)$$

onde,

h representa a altura do pico

l_n representa a distância entre o ponto de injeção e o ponto centrado sob o máximo do pico

l_0 representa o tempo de retenção para um composto não retido

A integral I_2 é a área sob um pico e foi obtida a partir da integração do cromatograma obtido a cada injeção.

$$I_2 = \int h di \quad (26)$$

O número de moles injetado n_i foi relacionado com a concentração de equilíbrio c_i através da equação abaixo,

$$n_i = \frac{c_i \cdot w \cdot I_2}{h \cdot u} \quad (27)$$

onde h era a altura do pico cromatográfico (cm), u era a velocidade do papel (cm/min), e w era a vazão de fase móvel (ml/min).

Este método possibilitou tanto o cálculo das isotermas de adsorção como a obtenção das constantes de Henry [$k(\Gamma, c, i)$] em cm^3/m^2 como descrito por Chuduk.

A constante de Henry foi obtida a partir da inclinação das isotermas de Gibbs a valores de c_i muito baixos. A isoterma de adsorção pode ser expressa também em termos da quantidade adsorvida em unidades de moles por grama, Q_{Ads} , foi calculado através da equação abaixo.

$$Q_{Ads} = \frac{n_i \cdot I_1}{m \cdot I_2} \quad (28)$$

onde m era a massa de adsorvente contida no interior da coluna. Foi possível a transformação de Q_{Ads} em Γ_i através da equação:

$$\Gamma_i = \frac{Q_{Ads}}{A} \quad (29)$$

onde Q_{Ads} era dado em mols por grama de adsorvente e A era a área superficial específica do adsorvente em m^2/g .

1.16- Objetivos

Este trabalho se propõe:

- Caracterizar a crisotila brasileira tanto no seu estado natural como após seu lixiviamento, por microscopia de força atômica, uma vez que não foi encontrada nenhuma referência na literatura da aplicação desta técnica para a caracterização deste tipo de material. Esta técnica permite medidas precisas de parâmetros como diâmetro das fibras, espessura das lamelas, e mesmo a observação de microporosidade na superfície, bem como possíveis defeitos de cristalização.
- Estudar as propriedades de adsorção em solvente apolar, tanto da crisotila natural como após seu lixiviamento, utilizando como moléculas-prova alguns aromáticos substituídos com diferentes grupos funcionais, buscando entender quais os principais mecanismos envolvidos no processo de adsorção e tentar quantificar as energias envolvidas nestes processos.
- Avaliar a potencialidade destes materiais (crisotila natural e lixiviada) para utilização como fase estacionária em colunas para cromatografia líquida de alta eficiência, bem como sondar algumas propriedades destes adsorventes tais como: influência da polaridade da fase estacionária na separação de misturas como benzeno e acetona, e também verificar a influência do número de anéis aromáticos do adsorbato injetado na coluna nos tempos de retenção de compostos poliaromáticos.
- Obter isotermas de adsorção através de dados cromatográficos, em diferentes temperaturas para as moléculas-prova estudadas, de forma a poder calcular as constantes de equilíbrio para o processo de adsorção, e assim estimar as entalpias de adsorção para cada sistema testado.
- Avaliar o sistema crisotila natural/anisol utilizando como técnica a espectroscopia no infravermelho aplicada para uma pastilha do adsorbente imersa numa solução contendo diferentes proporções de adsorbato, enfocando a região da frequência do estiramento das ligações OH, de modo a verificar a influência da adsorção sobre estes sítios superficiais da crisotila natural.

A interpretação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas aplicadas, permitirá obter um maior conhecimento e domínio das propriedades da crisotila, visando a sua utilização tanto como suporte de catalisadores ou de reagentes, como de adsorbente tanto para fins cromatográficos como simplesmente para filtração ou adsorção.

2. Parte Experimental

2.1- Materiais e Reagentes

- Crisotila 5RL obtida da SAMA - Uruaçu (Go)
- Feixe de Crisotila Natural proveniente da mesma jazida
- 2 colunas de aço inox (120 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno)
- Ácido clorídrico P.A. (Merck)
- n-hexano P.A. (Merck)
- Diclorometano P.A. (Mallinkrodt)
- Benzeno P.A. (Merck)
- Anisol P.A. (Merck)
- Tolueno P.A. (Merck)
- Acetona P.A. (Merck)
- Tetracloroeto de Carbono (Lichrosolv)
- Etanol P.A. (Merck)

2.2- Equipamentos

- Medidor de Área Superficial Específica Micromeritics e cilindros de gases apropriados.
- Sistema para HPLC Helwett Packard modelo 1090, constituído de três canais para fases móveis, compartimento de colunas termostaticado e controle de temperatura. Injetor automatizado com "loop" de 25 μ L. Detector por arranjo de diodos (DAD) e sistema computadorizado para a aquisição e tratamento de dados, que permite a obtenção dos parâmetros cromatográficos, inclusive integração dos picos.
- Bomba de Empacotamento de colunas para HPLC da marca Haskel com reservatório de 25 ml para a suspensão a preencher a coluna.
- Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo 16PC, interfaceado com microcomputador para a aquisição e tratamento dos dados e cela de KBr para obtenção de espectros de substâncias líquidas.
- Microscópio de Força Atômica modelo Nanoscope II da Digital Instruments Incorporation, acoplado a uma estação computadorizada para aquisição e tratamento das imagens, bem como para o comando dos parâmetros de varredura.

2.3- Lixiviação da Crisotila

Uma certa quantidade de crisotila foi seca em estufa a 120°C. Após resfriamento em dessecador pesou-se 25,00 g, colocou-se num balão redondo de 500 ml e adicionou-se 250 ml de ácido clorídrico concentrado com o auxílio de uma proveta. Adaptou-se ao balão um condensador de refluxo, conforme mostrado na figura abaixo, em cujo topo conectou-se uma mangueira de látex ligando o condensador a uma sequência de dois frascos lavadores de gás, com pequenas quantidades de água destilada. Após a saída do segundo frasco, a outra ponta da mangueira foi imersa em um béquer de dois litros, também com água destilada. Esta montagem visa não permitir a liberação de vapores de HCl para o interior da capela durante o refluxo, que foi controlado por um varivolt e permaneceu ligado durante três dias.

A figura abaixo mostra a montagem utilizada para o lixiviação da crisotila natural, com HCl sob refluxo, conforme descrito acima.

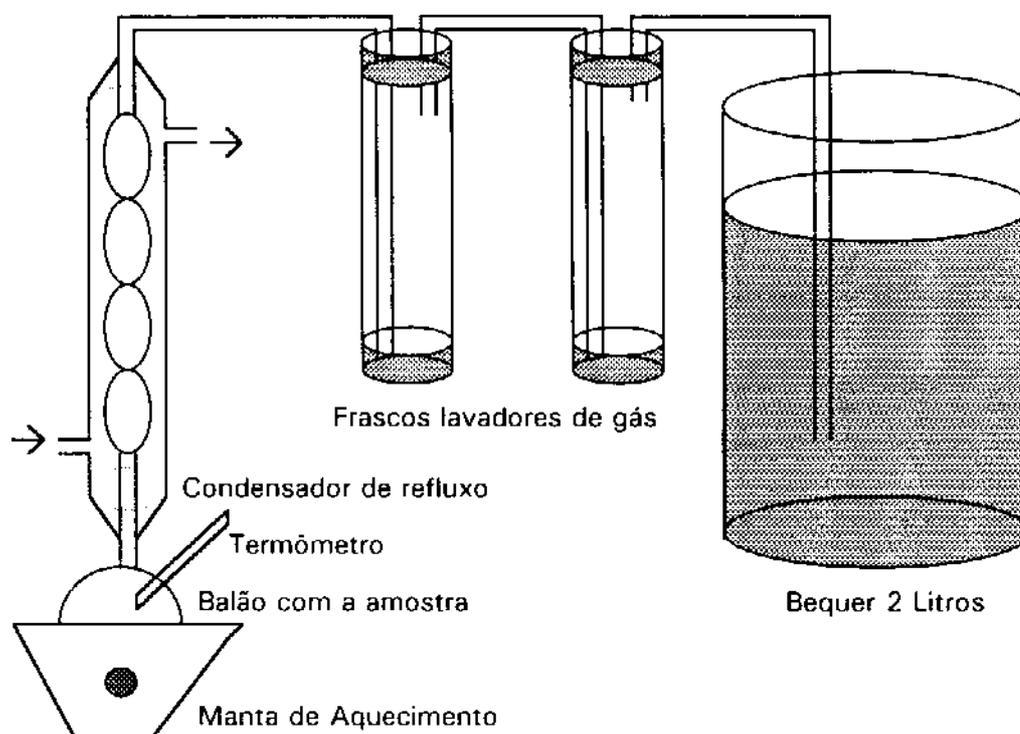


Figura 8: Montagem utilizada para o lixiviação da crisotila natural, que foi realizada no interior da capela, por três dias ininterruptos, controlado por um varivolt, de forma que o sistema não provocasse retorno para o balão.

Após o refluxo, o material sólido resultante apresentou uma coloração amarronzada. Após filtrado com o auxílio de um filtro de vidro sinterizado e lavado abundantemente com água destilada, resultou um sólido branco, que foi seco em estufa a 120°C por 5 horas, e apresentou um pronunciado aspecto fibroso, quando observado a olho nú. Tomou-se cuidado para se evitar perdas nas operações de filtragem e transferência, de forma a se verificar a massa de material resultante, com a maior precisão possível, para poder acompanhar a estequiometria da reação.

Partindo de 25,00 g iniciais de crisotila, e considerando sua fórmula molecular idealizada $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, para que todo Mg fosse dissolvido, esperaríamos 12,72 g de material resultante. As massas obtidas, em dois experimentos de lixiviamento realizados, foram respectivamente 10,86 e 10,59 g, mostrando que o lixiviamento se deu nas proporções esperadas, considerando as possíveis perdas nas operações de filtragem, bem como devido a possíveis impurezas solúveis em HCl presentes na crisotila natural.

Foram registrados os espectros de absorção no infravermelho em pastilhas de KBr, tanto para a crisotila natural como para a crisotila após lixiviamento, os quais confirmaram o lixiviamento praticamente completo, mostrando um espectro de absorção após o lixiviamento, bastante semelhante ao da sílica-gel, como era esperado.

2.3.1- Espectro de Absorção no Infravermelho para as Crisotilas Natural e Lixiviada

Como forma de acompanhamento da reação de lixiviamento da crisotila natural, foram obtidos os espectros de absorção no infravermelho, tanto para a crisotila natural como após o seu lixiviamento. Em ambos os casos as amostras foram deixadas a 120 °C por uma noite, trituradas em almofariz com KBr e pastilhadas num pastilhador Specalc, aplicando-se uma pressão de 4 ton/cm², sob vácuo. Os espectros de absorção foram registrados na região de 4000 a 400 cm⁻¹ num espectrofotômetro no infravermelho com transformadas de Fourier, modelo 16PC da marca Perkin-Elmer.

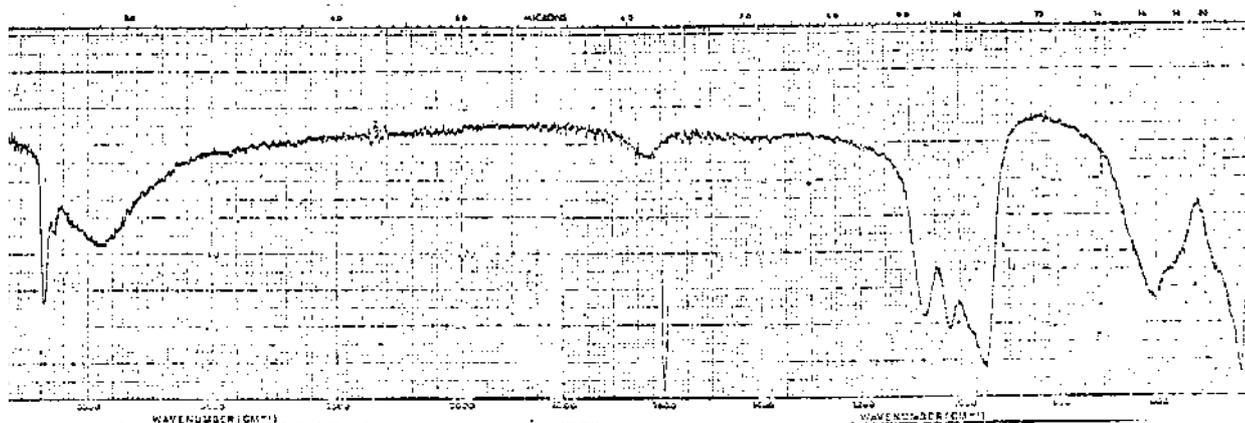


Figura 9: Espectro de absorção no infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , para a crisotila natural na forma de uma pastilha em KBr.

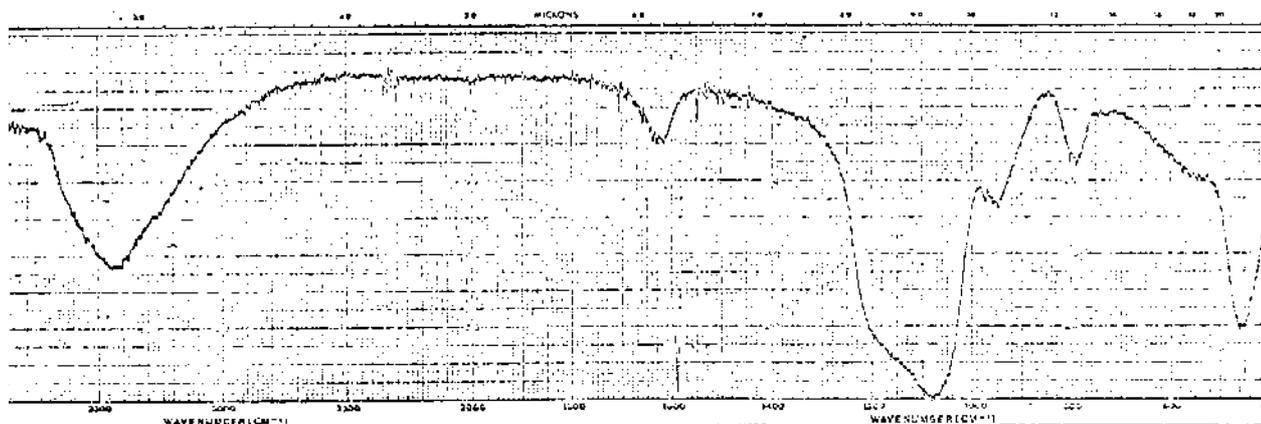


Figura 10: Espectro de absorção no infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , para a crisotila lixiviada na forma de uma pastilha em KBr.

2.4- Enchimento de Colunas Para HPLC Com Crisotila

Para realização desta etapa, dispôs-se de duas colunas de aço inox, com 12cm de comprimento e diâmetro interno de 4mm. Em suas extremidades foram adaptados filtros de aço poroso, os quais foram fixados à coluna por conexões de Peek.

Testou-se primeiramente efetuar o enchimento da coluna utilizando as menores partículas disponíveis, ou seja, partículas que passaram através de uma peneira vibratória Tyler de 250 mesh e foram retidas numa peneira Tyler de 400 mesh, quando colocados sob agitação a seco. Os ensaios iniciais foram efetuados com o auxílio de uma bomba de empacotamento Haskel, enchendo o reservatório com uma suspensão do material a ser empacotado em CCl_4 . A este reservatório foi conectada uma coluna vazia, apenas com o filtro na saída, de modo que, ao ser aplicada uma pressão de 4000 psi com metanol, o sólido presente na suspensão do reservatório preencheu toda a coluna. No entanto, as colunas obtidas com o material desta granulometria mostraram resistência muito alta ao fluxo de solvente, gerando vazamentos nas conexões, quando acopladas ao cromatógrafo.

Testou-se então a utilização de partículas maiores, ou seja, partículas que passaram através de uma peneira Tyler de 60 mesh e foram retidas numa de 250 mesh, após agitação a seco. Rechcaram-se duas colunas: uma com a crisotila natural e outra com a crisotila lixiviada com HCl a quente, conforme procedimento já descrito. Com esta granulometria, não se observou excesso de pressão na entrada das colunas.

Desta forma, as colunas utilizadas neste trabalho foram:

Coluna 1: Crisotila natural, cujas fibras passaram através de uma peneira vibratória de 60 mesh e foram retidas por uma peneira de 250 mesh. Sua área superficial específica obtida por BET foi de $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

Coluna 2: Crisotila lixiviada, cujas fibras passaram através de uma peneira vibratória de 60 mesh e foram retidas por uma peneira de 250 mesh. Sua área superficial específica obtida por BET foi de $360 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.5- Avaliação das Colunas

2.5.1- Obtenção da Eficiência da Coluna de Crisotila Natural em Função da Vazão da Fase Móvel Para o Benzeno e a Acetona.

Na tentativa de avaliar os principais mecanismos envolvidos na adsorção sobre os sítios superficiais OH da crisotila, ou seja, principalmente pontes de hidrogênio e interação do tipo complexo de transferência de carga, obtiveram-se os cromatogramas resultantes da injeção da mistura benzeno e acetona. Estas moléculas foram as escolhidas, uma vez que o benzeno só pode ser adsorvido por um único mecanismo possível sobre os sítios OH, que é do tipo complexo de transferência de carga, entre os elétrons da nuvem π do benzeno e o hidrogênio das hidroxilas superficiais da crisotila, enquanto com a acetona, a formação de pontes de hidrogênio é favorecida.

Ao injetar-se esta mistura, utilizando n-hexano como fase móvel, observou-se o registro de dois picos cromatográficos separados, sendo que a acetona foi o composto mais retido pela coluna com crisotila. Observou-se também que o n-hexano foi a fase móvel mais adequada para a obtenção de uma melhor separação dos cromatogramas destes compostos avaliados. Quando se testou uma fase móvel mais polar, como por exemplo etanol 95%, observou-se que injetando outros compostos orgânicos, como por exemplo uma mistura de anisol e benzeno, os cromatogramas resultantes mostraram tempos de retenção muito semelhantes, não havendo portanto a separação destes. Este comportamento era esperado, por tratar-se de fase estacionária polar, fase móvel também polar e amostras pouco polares.

Com o intuito de verificar qual a vazão de fase móvel que favoreceria maior eficiência da coluna, para a utilização desta vazão na obtenção de variações de entalpias de adsorção para determinadas moléculas-prova com a fase estacionária, fêz-se uma série de injeções da mistura benzeno e acetona, que como dito acima, são separados dentro da coluna. Foram realizadas injeções variando as vazões, numa faixa de 0,1 a 1,0 ml/min. Anotou-se a partir dos cromatogramas obtidos, os tempos de retenção, as larguras a meia altura, e calculou-se o número de pratos por metro para cada um dos compostos. Os dados extraídos dos cromatogramas foram medidos conforme ilustra a figura abaixo.

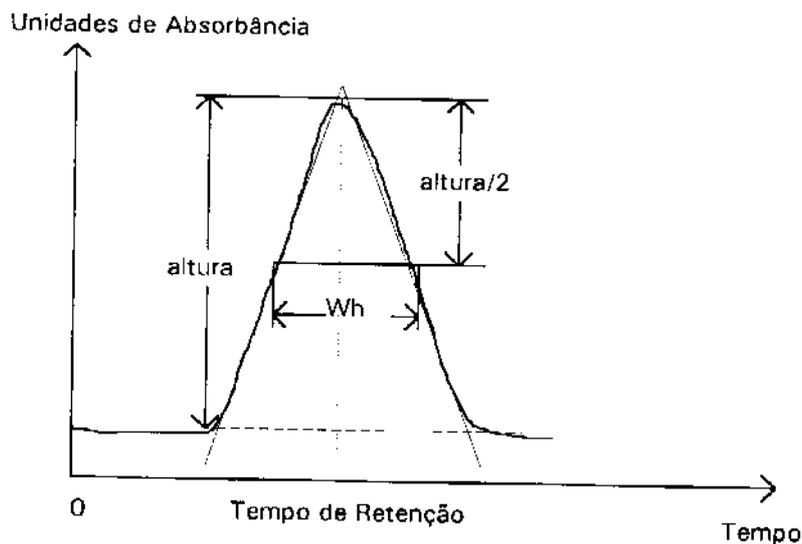


Figura 11: Esquema mostrando como foram medidos os valores de t_R e W_h

utilizados nos cálculos de eficiência de uma dada coluna, em pratos por metro.

A partir dos dados extraídos dos cromatogramas, os valores da eficiência da coluna, em número de pratos por metro foram calculados, utilizando a seguinte equação:

$$N / L = \frac{5,545 \cdot (t_R / W_h)^2}{L} \quad (30)$$

onde os valores de t_R e W_h , ambos em unidades de tempo, foram extraídos dos cromatogramas segundo o esquema apresentado na figura acima, enquanto L é o comprimento da coluna utilizada, em metros.

Os dados obtidos a partir dos cromatogramas estão apresentados nas tabelas do apêndice deste trabalho, e na parte de resultados os valores obtidos para o número de pratos teóricos por metro são apresentados em gráfico em função da velocidade nominal de fase móvel.

2.5.2- Verificação da Influência da Polaridade da Fase Móvel na Separação de Benzeno e Acetona Pela Coluna Com Crisotila Natural

Foram efetuadas uma série de injeções na coluna com a crisotila natural e registrados os cromatogramas, para uma mistura contendo benzeno e acetona, variando apenas a composição da fase móvel a cada injeção. As fases móveis utilizadas nestes experimentos foram uma série de soluções de n-hexano e diclorometano em diferentes razões volumétricas. O aumento da proporção de diclorometano na solução, confere um aumento de polaridade na mesma, permitindo assim a avaliação do efeito da polaridade da fase móvel, na interação do benzeno, bem como da acetona com a crisotila natural.

A composição da fase móvel foi solicitada via "software", que comanda a bomba propulsora a qual efetua a mistura dos solventes que compõem a fase móvel. Antes de cada injeção, a fase móvel que foi colocada no sistema foi eluída durante um determinado tempo até que se alcançasse um completo equilíbrio. Este é constatado pela estabilização completa da linha de base, antes de uma nova injeção. Os cromatogramas foram obtidos em várias proporções e na figura 16, na parte de resultados estão apresentados os cromatogramas relativos as razões de n-hexano/diclorometano de 98/2, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 respectivamente.

2.5.3- Avaliação da Influência do Número de Anéis Aromáticos Nos Tempos de Retenção Para Hidrocarbonetos Poliaromáticos Sobre a Crisotila Natural

Na tentativa de avaliar os efeitos das interações com adsorbatos que não permitiam a formação de pontes de hidrogênio, e que sendo pouco polares, não permitiam também interações entre dipolos, favorecendo apenas interações do tipo complexo de transferência de carga com a nuvem π destes adsorbatos, injetou-se uma solução contendo os hidrocarbonetos poliaromáticos benzeno, naftaleno e antraceno dissolvidos em n-hexano. Foi registrado apenas um único pico cromatográfico, que quando foi analisado o espectro no ultravioleta da região relativa ao ponto de máxima absorbância, indicou que se tratava de uma mistura dos três componentes descritos acima.

Em seguida, injetou-se soluções de cada um destes poliaromáticos separadamente, utilizando em todos os casos o n-hexano como fase móvel, e nas mesmas condições de volume, concentração e temperatura, para avaliar os tempos de retenção registrados, de forma a saber se são, embora bastante próximos, estatisticamente distintos. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 2, página 48 na parte de resultados deste trabalho.

2.5.4- Obtenção da Eficiência da Coluna de Crisotila Lixiviada em Função da Vazão de Fase Móvel Para o Benzeno e a Anisol.

Na tentativa de avaliar os principais mecanismos envolvidos na adsorção sobre os sítios superficiais OH da crisotila lixiviada, registrou-se os cromatogramas resultantes da injeção de uma solução contendo uma mistura de benzeno e anisol em n-hexano. Estas moléculas-provas foram escolhidas, em função de que com o benzeno a interação só pode se dar por um único mecanismo possível sobre os sítios OH, que é do tipo complexo de transferência de carga, entre os elétrons da nuvem π do benzeno e o hidrogênio das hidroxilas superficiais da crisotila lixiviada, enquanto com o anisol, a formação de pontes de hidrogênio com o oxigênio do grupo metoxi, além do complexo com os elétrons da nuvem π , são os mecanismos possíveis, sendo que ambos podem ocorrer simultaneamente. Ao injetar-se a mistura, registrou-se dois picos cromatográficos distintos, sendo que o benzeno eluiu em primeiro lugar sendo o anisol mais retido do que este.

Como forma de comparar as eficiências da coluna recheada com crisotila lixiviada com a recheada com crisotila natural, realizou-se também uma série de injeções da mesma amostra da solução descrita contendo benzeno e anisol, variando apenas a velocidade nominal do fluxo de fase móvel, e calculou-se a partir dos dados extraídos dos cromatogramas obtidos, conforme a figura 11 e utilizando a equação (30), o número de pratos teóricos por metro de coluna em função do fluxo nominal de n-hexano. Os resultados estão mostrados nas tabelas A3 e A4 no apêndice deste trabalho, e na figura 17, na parte de resultados.

2.6- Obtenção das Isotermas de Adsorção por HPLC

Utilizando-se das colunas cromatográficas recheadas conforme procedimento já descrito, estas foram conectadas a um sistema para HPLC Helwett Packard modelo 1090, equipado com detector de arranjo de diodos, que possibilita a visualização do espectro de absorção no Uv-Visível da amostra eluída, em qualquer ponto do cromatograma registrado. Possui também aquecimento e controle para a termostatização dos compartimentos destinados ao armazenamento das colunas cromatográficas, injetor e detector. Possui ainda uma estação para aquisição e tratamento de dados, cujo software permite a obtenção dos parâmetros cromatográficos como tempo de retenção, altura, área e simetria dos picos registrados para as várias amostras injetadas.

Optou-se por estudar a adsorção de três moléculas-prova: anisol, tolueno e benzeno; num mesmo solvente, o n-hexano, utilizando uma coluna recheada com crisotila natural, cuja superfície externa é basicamente constituída de $Mg(OH)_2$, e uma outra coluna recheada com crisotila lixiviada, cuja superfície é SiO_2 , de modo que se possa comparar os resultados obtidos, em função apenas das interações entre as superfícies adsorbato-adsorvente.

Para efeito de avaliação deste método, obtiveram-se as isotermas em três diferentes temperaturas, para cada adsorvente (crisotila natural, e crisotila lixiviada), mantendo todas as outras variáveis cromatográficas, ou seja, vazão de fase móvel, comprimento de onda no detector, condições de integração dos picos, constantes durante todos os experimentos. Antes das injeções para cada isoterma, deixou-se que o sistema se estabilizasse por aproximadamente 1 hora para que fosse garantido seu equilíbrio térmico.

As amostras injetadas foram preparadas de forma padronizada, seguindo os seguintes passos: utilizando-se de uma micropipeta de 500 μL , pipetou-se 500 μL de uma dada substância utilizada como molécula-prova para um balão volumétrico de 50 mL, completando-o até o seu menisco com n-hexano de grau cromatográfico.

Sabendo-se os pesos moleculares e as respectivas densidades das substâncias sob estudo, calculou-se suas respectivas concentrações molares.

Cada isoterma foi obtida a partir de treze injeções de uma mesma amostra, cujos volumes injetados variaram de 1,0 até 25,0 μL , em cada temperatura, nas seguintes condições:

- Vazão da fase móvel = 0,4 mL/min
- Comprimento de onda para detecção = 254 nm
- Fase móvel = n-hexano

De cada cromatograma obtido, anotou-se o tempo de retenção, a altura e a área sob o pico, a partir da sua integração. As isotermas foram calculadas à partir destes dados, utilizando-se as seguintes equações:

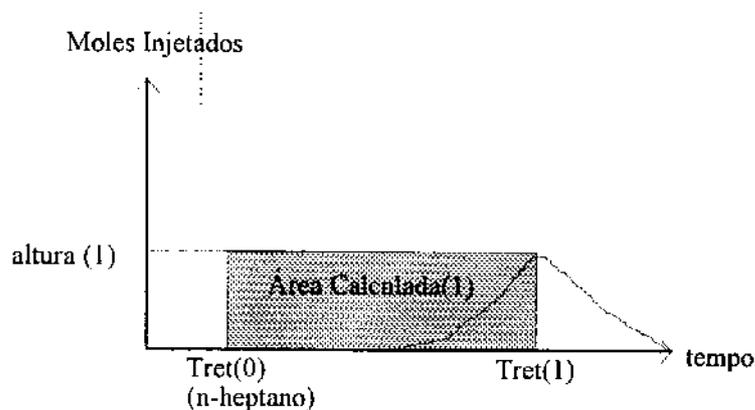
$$C_{eq}(\text{mol/L}) = \frac{V_{inj}(\text{L}) \cdot \text{Conc. Am.}(\text{mol/L}) \cdot \text{Altura}(\text{ua})}{V_{Fluxo}(\text{L/seg}) \cdot \text{Área}(\text{ua. seg})} \quad (31)$$

$$Q_{Ads}(\text{mol/g}) = \frac{V_{inj}(\text{L}) \cdot \text{Conc. Am.}(\text{mol/L}) \cdot \text{Área ABCD}(\text{ua. seg})}{\text{Massa FE}(\text{g}) \cdot \text{Área}(\text{ua. seg})} \quad (32)$$

onde a área ABCD da equação acima foi calculada de acordo com o esquema demonstrado na figura abaixo e a área no denominador da equação (32) refere-se ao resultado da integração do cromatograma referente a última amostra injetada à quantidades crescentes de i . A área ABCD é a integral I_1 , na qual a curva AB é representada pela ligação entre os máximos dos picos cromatográficos. O tempo de retenção de um componente não retido foi obtido por injeções de n-heptano.

Nos cálculos indicados nas equações acima Q_{Ads} é função da Área ABCD, do número de moles injetados ($V_{inj} \times \text{Conc. Am.}$), além da área sob o cromatograma referente a esta injeção. Estes cálculos foram efetuados pelo seguinte procedimento em cada isoterma:

Após a primeira injeção, o valor da área calculada é dado pela área do retângulo representado na figura abaixo, onde seus lados são dados pela altura do pico cromatográfico e pelo tempo de retenção ajustado do composto injetado, que é seu tempo de retenção menos o tempo de retenção do composto não retido, sendo neste caso utilizado o n-heptano.



$$\text{Área Calculada}_{(1)} = (t_{ret(1)} - t_{ret(0)}) \cdot \text{Altura}_{(1)} \quad (33)$$

Figura 12: Esquema mostrando como foi obtido o valor da Área Calculada 1, após a injeção da primeira amostra, visando a obtenção de uma isoterma de adsorção. A área hachurada pode ser calculada pela equação mostrada.

Já após a segunda injeção, a nova área foi calculada como sendo a Área Calculada₍₁₎, mostrada na figura anterior, mais as áreas do retângulo F, mais a do triângulo G, como mostra a figura seguinte.

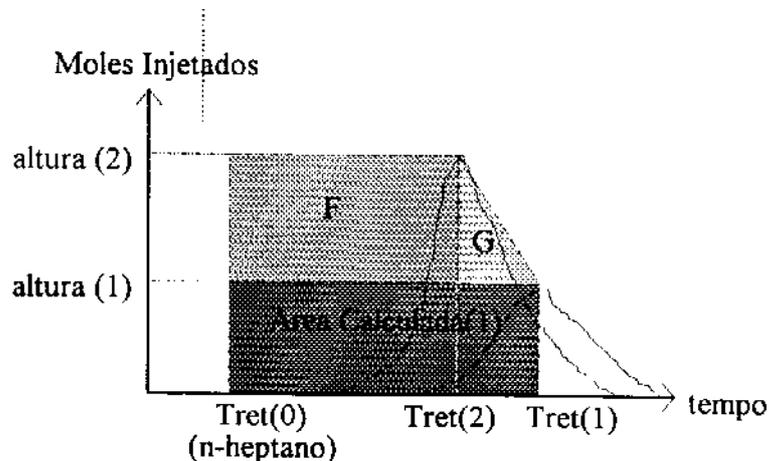


Figura 13: Esquema mostrando a área hachureada obtida após a segunda injeção, como soma das áreas de dois retângulos e um triângulo, segundo as equações mostradas logo abaixo.

A Área Calculada₍₁₎ foi calculada de acordo com a equação anterior, e para a Área Calculada₍₂₎, bem como as demais foram calculadas por:

$$\text{Área calculada}_{(2)} = \text{Área Calculada}_{(1)} + F + G \quad (34)$$

onde

$$F = (T_{ret(2)} - T_{ret(0)}) \cdot (\text{Altura}_{(2)} - \text{Altura}_{(1)}) \quad (35)$$

$$G = \frac{1}{2} \cdot (\text{Altura}_{(2)} - \text{Altura}_{(1)}) \cdot (t_{ret(1)} - t_{ret(2)}) \quad (36)$$

Para o cálculo do valor da Área calculada₍₃₎, após a terceira injeção, utilizou-se uma equação similar a (34), porém o que foi considerado como Área Calculada₍₁₎ foi o valor obtido para a Área Calculada₍₂₎, e calculou-se os novos valores de F e G com equações similares a (34) e (35), porém com os índices n+1, exceto para Tret₍₀₎, na equação (35), que é o tempo de retenção do composto não retido.

Como valores do tempo de retenção do composto não retido, foi utilizado a média do tempo de retenção referente a seis injeções de n-heptano, uma vez que os mesmos se mostraram muito pouco dependentes da temperatura, na faixa estudada. Na tabela abaixo são também dados os valores obtidos para as massas das Fases Estacionárias relativas as duas colunas estudadas e que foram obtidas pela diferença de massa entre a coluna após recheio e secagem e a coluna vazia.

Tabela 1: Valores médios obtidos para os tempos de retenção referentes a seis injeções de n-heptano nas colunas recheadas com a crisotila natural e lixiviada a 35 °C. Valores obtidos para as massas de recheio contidas nas colunas de crisotila natural e lixiviada, calculados pelas diferenças entre as massas das colunas recheadas e secas e das vazias.

	LIXIVIADA	NATURAL
$t_{M(n\text{-heptano})}$ (min)	1,631±0,004	1,093±0,005
Massa de FE (g)	1,40	1,57

Os dados extraídos dos cromatogramas encontram-se nas tabelas A5 a A22 no apêndice, a partir dos quais foram efetuados os cálculos das quantidades adsorvidas, Q_{Ads} e das concentrações de equilíbrio, C_{eq} que compõem as isotermas mostradas na parte de resultados deste trabalho.

2.7- Estudo de Adsorção por Infravermelho com Transformada de Fourier

A amostra de crisotila natural analisada nestes experimentos foi a mesma utilizada para o empacotamento da coluna cromatográfica estudada nos experimentos de adsorção, já descrito.

Utilizou-se para este estudo um espectrofômetro para absorção no infravermelho com transformada de Fourier, da marca Perkin-Elmer modelo 16PC, acoplado a um microcomputador para a aquisição e tratamento dos dados.

A crisotila natural, assim como o KBr, com os quais foram confeccionadas as pastilhas, foram deixados em estufa a 120°C por 48 horas.

Antes da obtenção dos espectros com a amostra, colocou-se a cela mostrada na figura abaixo, devidamente montada, fechada e vazia, sob o feixe do laser, e foram acumulados 50 scans, os quais foram registrados como o "background", que foi posteriormente utilizado, durante a aquisição de todos os outros espectros neste experimento.

O material a ser pastilhado foi vigorosamente triturado em almofariz de ágata, inserido num pastilhador da marca Specalc, que foi colocado sob uma prensa hidráulica aplicando-se uma pressão de 4 ton/cm², sob vácuo. A pastilha foi confeccionada utilizando-se uma proporção aproximada de 90% em massa de KBr e 10% de crisotila natural. Foi inserida uma quantidade tal da mistura no pastilhador, de forma que se obtivesse uma pastilha mais fina e transparente possível.

Estas foram confeccionadas imediatamente após a retirada dos materiais da estufa e rapidamente inseridas no interior da cela de medidas, que foi montada apropriadamente, e registrou-se o espectro da pastilha, através da acumulação de 50 scans. Injetou-se para o interior da cela, com auxílio de uma seringa, uma solução com 10% em volume de anisol e 90% de n-hexano de forma que o interior da cela ficasse totalmente preenchido, e registrou-se novamente o espectro, sempre através da acumulação de 50 scans.

Após o registro do espectro para a pastilha imersa em uma dada solução, drenou-se todo o líquido contido no interior da cela. Preencheu-a novamente com uma outra solução contendo uma proporção diferente de n-hexano e anisol, fêz-se o registro dos espectros, sempre nas mesmas condições descritas para a amostra anterior. Este procedimento foi repetido para todas as proporções estudadas, sendo que as quantidades de anisol na solução de n-hexano foram sempre crescentes durante os experimentos.

A cela utilizada para a obtenção dos espectros é ilustrada na figura seguinte, e após várias tentativas, optou-se pela utilização de um espaçador de 1mm de espessura entre as janelas de KBr, pois o caminho óptico desta dimensão mostrou-se mais adequado para melhores observações das diferenças apresentadas nos espectros, principalmente na região

de número de ondas onde se dão as absorções relativas ao estiramento das ligações OH livres na superfície da crisotila, bem como dos OH perturbados pela presença do anisol na solução em n-hexano, na qual a pastilha foi imersa, durante o registro dos espectros.

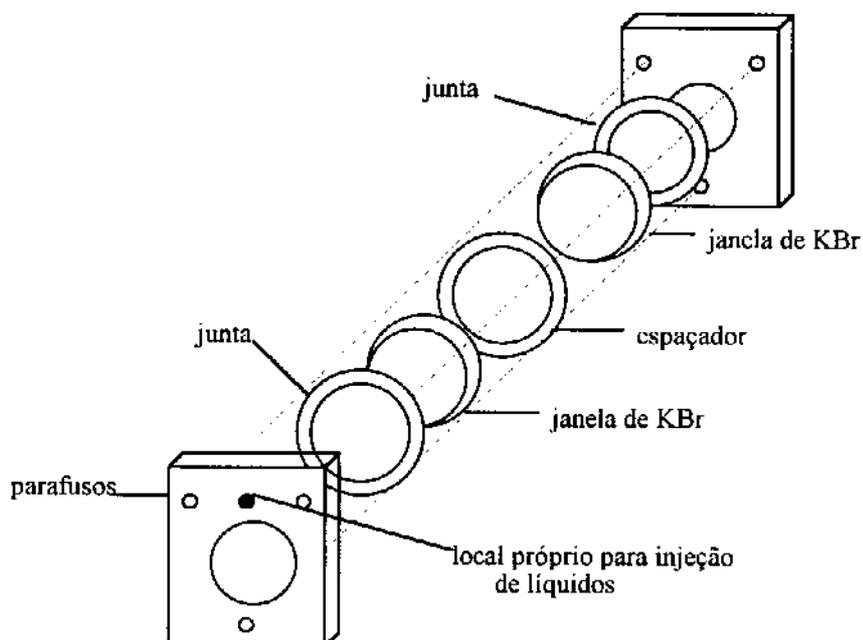


Figura 14: Cela para infravermelho de substâncias líquidas com janelas de KBr e espaçador de 1mm de espessura, contém um dispositivo para injeção e drenagem de líquidos, feita por intermédio de uma seringa.

Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} , sendo que a região de número de ondas relativas ao dos estiramentos das ligações OH, principalmente na faixa de 3700 a 3400 cm^{-1} , foram analisadas detalhadamente, pois é justamente a região na qual puderam ser observadas as maiores variações ao longo de todo o espectro.

Foram efetuados cálculos quantitativos, cujos resultados são apresentados na parte de resultados deste trabalho. Estes foram obtidos a partir dos valores de absorvância dos espectros originais, que para uma melhor visualização, assim como para destacar mais as diferenças observadas, estes foram então normalizados e posteriormente deconvoluidos, sendo que em todos os casos, utilizaram-se os mesmos fatores tanto na normalização como na deconvolução, para todos os espectros, nos tratamentos matemáticos que foram aplicados utilizando-se para isto o software IRDM da Perkin-Elmer, rodado no microcomputador, ao qual estava interfaciado o instrumento com o qual os espectros foram obtidos.

2.8- Obtenção de Imagens da Superfície de Crisotilas por Microscopia de Força Atômica

Para a obtenção das imagens foi utilizado um microscópio de força atômica comercial Nanoscope II da Digital Instruments Inc. Dispôs-se de duas pontas de Si_3N_4 , uma de 200 μm e outra de 100 μm , ambas com geometria piramidal.

No caso das imagens obtidas para a crisotila natural o material utilizado como amostra foi um pequeno pedaço ($\sim 1\text{cm}^2$) de um feixe de fibrilas naturais. A crisotila utilizada neste experimento foi extraída da mesma jazida da crisotila comercial utilizada neste trabalho, porém neste caso não passou pelo processo de beneficiamento pelo qual estas amostras comerciais passaram.

No caso da crisotila lixiviada a amostra foi preparada na forma de uma pastilha. Esta foi confeccionada num pastilhador da marca Specalc, aplicando-se uma pressão de 2 ton/cm² sob vácuo. A crisotila utilizada na confecção das pastilhas foi a mesma utilizada nos experimentos de adsorção, ou seja, com granulometria selecionada por peneiras.

Em ambos os casos a amostra foi colocada no compartimento apropriado do microscópio de força atômica, que fica na cabeça do equipamento já mostrada na fotografia 2. Com o auxílio de uma lupa, a amostra foi corretamente posicionada em relação à ponta do sensor, utilizando os botões micrométricos existentes para tal finalidade. Ainda com o auxílio da lupa, o feixe do laser foi direcionado sobre o recobrimento de ouro existente na base do cristal existente na ponta, e alinhado de forma a atingir o fotodiodo utilizado como detector. Após feito o alinhamento, toda a cabeça foi protegida por uma campânula de espuma para isolamento de possíveis vibrações acústicas, durante a aquisição e captura das imagens.

A aproximação da ponta sobre determinada região da amostra foi efetuada com auxílio de um motor de passo comandado através de um monitor e acompanhando o comportamento da curva de força para a interação da ponta com a superfície da amostra. Nas condições em que a curva de força apresentou um perfil similar ao mostrado na figura 6 da introdução deste trabalho, é que foi realizada a varredura de uma determinada área, observando a imagem obtida, e fazendo-se os acertos mais finos, principalmente a corrente no detector, velocidade de varredura e sensibilidade, até se conseguir as imagens mais nítidas possíveis, sua captura e gravação.

Tanto as aproximações como a escolha de determinadas situações de uma dada imagem para uma maior aproximação e ampliação deste efeito são efetuadas através de um "software" que comanda o instrumento e que também oferece poderosas ferramentas para a realização de tratamento estatístico das imagens capturadas.

Além da obtenção de imagens tanto da crisotila natural como da lixiviada, foram ainda realizadas algumas medidas nestas, através de cortes de regiões selecionadas nestas

imagens. Estes cortes permitem observar o perfil da topografia da região cortada, possibilitando assim a obtenção de medidas precisas a partir destas imagens.

Desta maneira as imagens obtidas, assim como as medidas e cortes realizados nestas foram fotografadas a partir do monitor que as mostra, utilizando uma câmera Olympus com filme de ASA 100, que foi posicionada com o auxílio de um tripé. As fotografias obtidas estão apresentados na parte de resultados deste trabalho.

3- Resultados

3.1- Avaliação da Coluna Recheada com Crisotila Natural

3.1.1- Eficiência da Coluna com Crisotila Natural em Função da Vazão de Fase Móvel para o Benzeno e a Acetona

A figura abaixo mostra as curvas obtidas como resultado dos cálculos a partir dos dados extraídos dos cromatogramas, conforme descrito no item 2.5.1, para uma série de injeções de benzeno e acetona na coluna de crisotila natural.

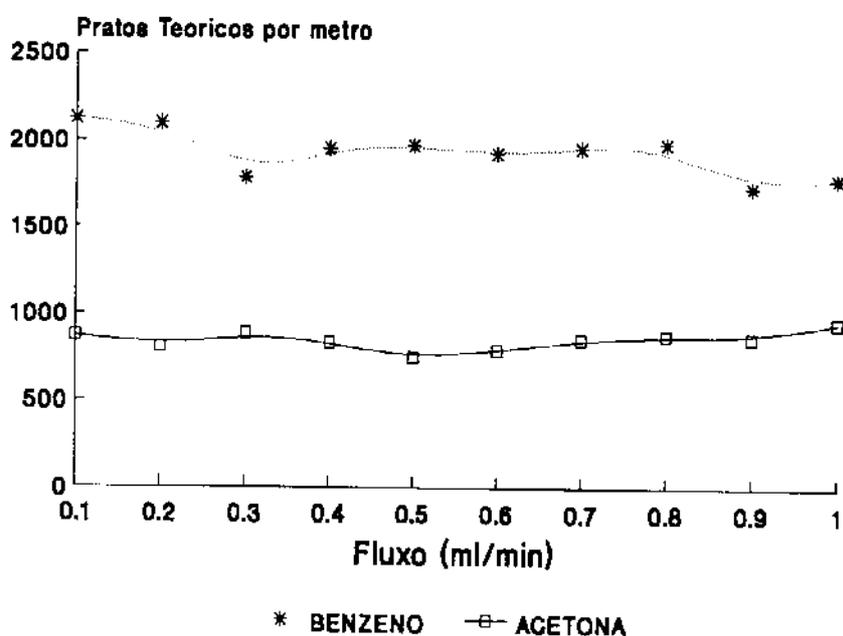


Figura 15: Curva do número de pratos por metro calculada para uma série de injeções de benzeno e acetona, na coluna recheada com crisotila natural, em função da vazão de n-hexano utilizado como fase móvel. Os valores representados nos gráficos correspondem ao valor médio para dois cromatogramas obtidos nas mesmas condições.

3.1.2- Influência da Polaridade da Fase Móvel na Separação de Benzeno e Acetona Pela Coluna com Crisotila Natural

Na figura seguinte é mostrada uma série de cromatogramas obtidos para injeções da mistura benzeno e acetona em uma solução de n-hexano e diclorometano, variando a proporção entre eles, de onde podemos observar que a medida em que se aumenta a polaridade da fase móvel, ou seja, a porcentagem de diclorometano na solução, o cromatograma relativo a acetona vai movendo-se para tempos de retenção menores, enquanto os tempos de retenção para os cromatogramas relativo ao benzeno permanecem inalterados, até que haja a sobreposição de ambos.

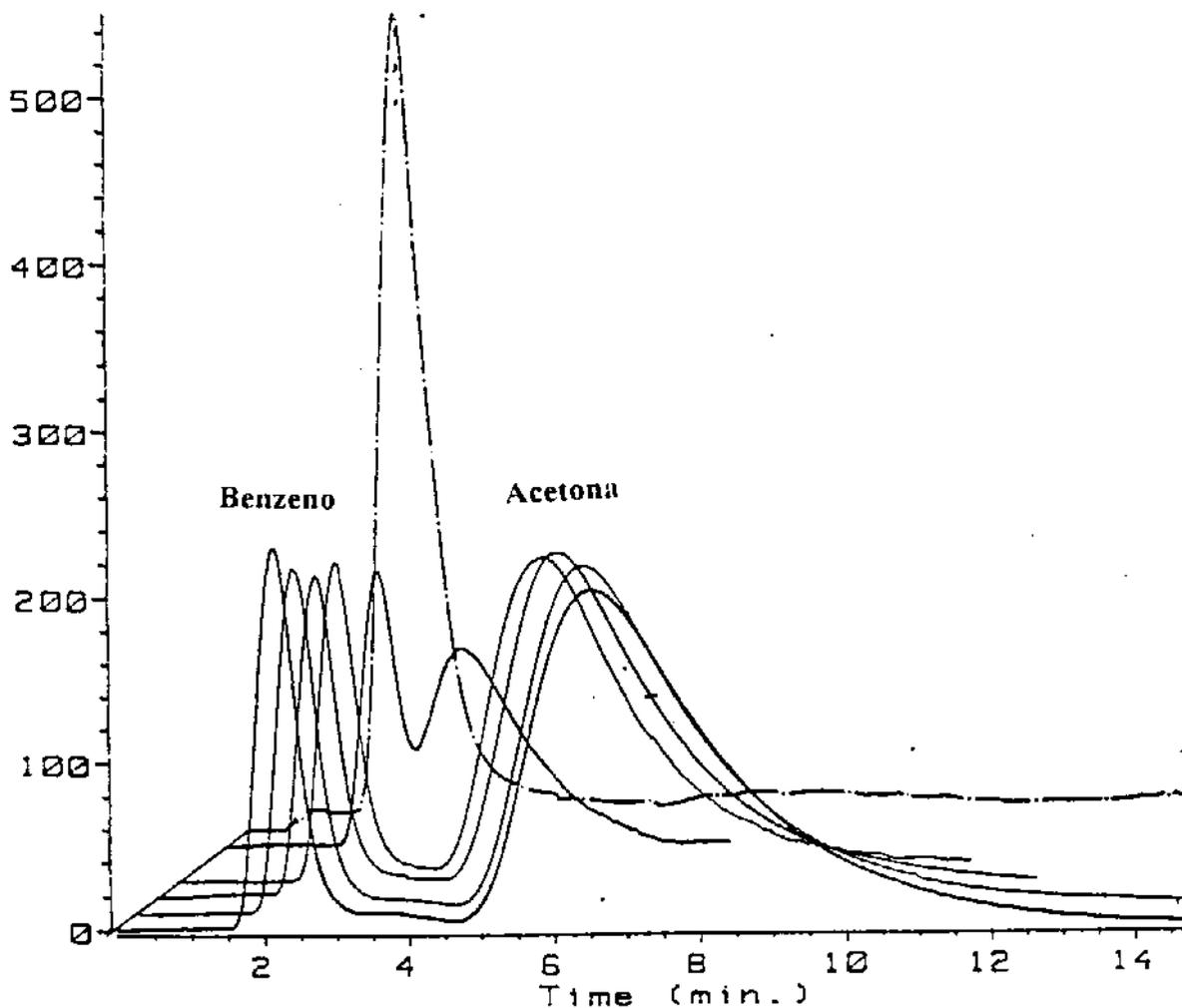


Figura 16: Cromatogramas obtidos para a mistura benzeno/acetona na coluna com crisotila natural, nas razões de diclorometano e n-hexano de 98/2, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40, onde os cromatogramas com maior proporção de diclorometano estão colocados mais ao fundo.

3.1.3- Avaliação da Dependência do Número de Anéis Aromáticos nos Tempos de Retenção para Hidrocarbonetos Poli-aromáticos Sobre a Crisotila Natural

Na tentativa de avaliar os efeitos das interações com adsorbatos que não permitam a formação de pontes de hidrogênio, e sejam pouco polares, de forma a permitir apenas as interações do tipo doador-acceptor de elétrons com a nuvem π destes poli-aromáticos, injetou-se na coluna de crisotila natural uma solução contendo três hidrocarbonetos poli-aromáticos, ou benzeno, naftaleno e antraceno dissolvidos em n-hexano. Foi registrado apenas um único pico cromatográfico, que quando foi analisado seu espectro no UV, indicou que se tratar de uma mistura dos componentes acima.

Em seguida, injetaram-se soluções de cada um destes poli-aromáticos separadamente, utilizando n-hexano como fase móvel, e nas mesmas condições de volume, concentração e temperatura para todos os casos, avaliando os tempos de retenção registrados, de forma a saber se, embora bastante próximos são estatisticamente distintos.

Pode se observar na tabela abaixo que em todos os casos os desvios obtidos para a média de quatro injeções, são baixos e da mesma ordem de grandeza, e que os tempos de retenção obtidos apesar de bastante próximos, são estatisticamente distintos e aumentam conforme se aumenta o número de anéis aromáticos no composto injetado, ou seja, seguem a seguinte ordem: benzeno < naftaleno < antraceno.

Tabela 2: Parâmetros obtidos para as injeções de benzeno, naftaleno e antraceno na coluna de crisotila natural:

	Benzeno	Naftaleno	Antraceno
	$t_R(\text{min})$	$t_R(\text{min})$	$t_R(\text{min})$
1ª Injeção	1,985	2,056	2,080
2ª Injeção	1,984	2,051	2,076
3ª Injeção	1,982	2,046	2,081
4ª Injeção	1,992	2,045	2,086
Média	1,986	2,050	2,081
Desvio	0,004	0,004	0,004

Devido a pequena diferença observada nos tempos de retenção entre estes compostos é que não pode ser observada a separação destes poli-aromáticos, quando injetados conjuntamente numa mesma solução.

3.2- Avaliação da Coluna Recheada com Crisotila Lixiviada

3.2.1- Eficiência da Coluna com Crisotila Lixiviada em Função da Vazão de Fase Móvel Para o Benzeno e o Anisol

A figura abaixo mostra as curvas obtidas como resultado dos cálculos a partir dos dados extraídos dos cromatogramas conforme descrito no item 2.5.4, para uma série de injeções de benzeno e anisol na coluna de crisotila lixiviada.

Para que se possa comparar a eficiência da coluna de crisotila lixiviada com a de crisotila natural, calculou-se também o número de pratos por metro de coluna, para a mistura de benzeno e anisol em n-hexano, em função da vazão da fase móvel. Os resultados são mostrados na figura seguinte.

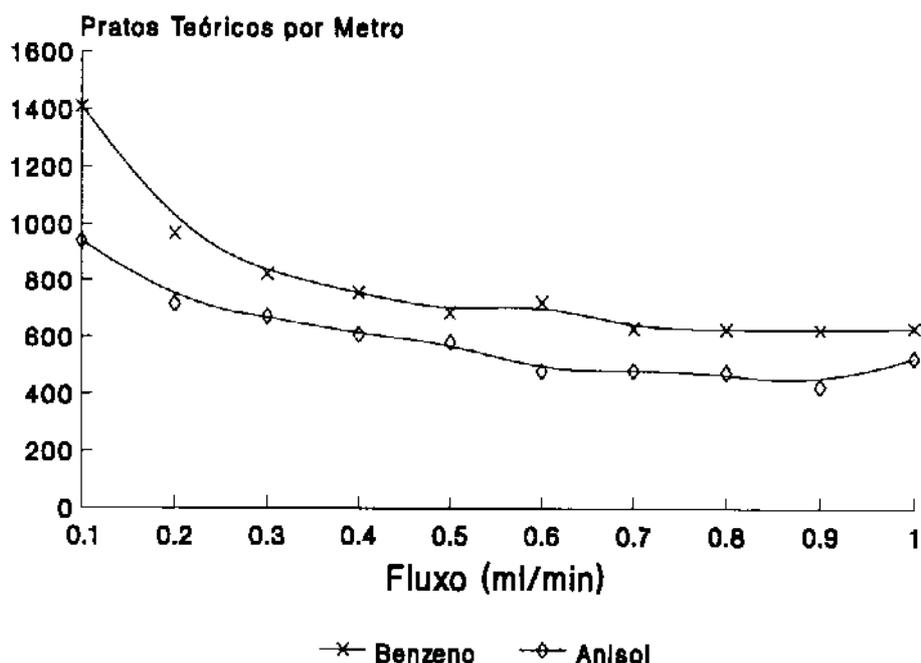


Figura 17: Curvas do número de pratos por metro em função da vazão de n-hexano utilizado como fase móvel, para uma série de injeções de benzeno e anisol na a coluna recheada com crisotila lixiviada.

Analisando as figuras anteriores, podemos constatar que a coluna de crisotila natural é mais eficiente, ou seja, possui mais pratos por metro que a coluna de crisotila lixiviada, quando comparamos ambas para o mesmo adsorbato, no caso o benzeno. Porém esta eficiência é ainda baixa para a utilização para fins analíticos de separação de compostos, mas suficiente para permitir estudos termodinâmicos da interação de algumas moléculas-provas escolhidas sobre estas superfícies, de modo a permitir inferir sobre os tipos de interações que orientam a retenção sobre estes adsorventes.

3.3- Isotermas de Adsorção de Anisol, Benzeno e Tolueno sobre Crisotila Natural e Lixiviada, Segundo o Método de Chuduk

Nas figuras abaixo estão representadas as isotermas resultantes de cálculos realizados com dados extraídos dos cromatogramas obtidos para séries de injeções, com quantidades crescentes de um dado adsorbato, nas várias temperaturas, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos dos cromatogramas, onde as quantidades adsorvidas, em moles por grama, e as concentrações de equilíbrio, em moles por litro, foram calculadas pelas seguintes equações, que são as mesmas equações (27) e (28) da introdução apenas rearranjadas:

$$Q_{Ads} = \frac{Vol_{inj} \cdot Conc. \cdot \text{Área}_{ABCD}}{Massa \cdot \text{Área}} \quad (37)$$

$$C_{eq} = \frac{Vol_{inj} \cdot Conc. \cdot \text{Altura}}{V_{fluxo} \cdot \text{Área}} \quad (38)$$

onde Vol_{inj} é o volume da amostra injetada, em litros, $Conc.$ é a concentração do adsorbato presente na amostra, em moles por litro, a Área_{ABCD} é calculada como uma integração gráfica, em unidades de absorvância vezes segundo, como é mostrado na parte experimental deste trabalho, $Massa$ é a massa de recheio que preenche a coluna cromatográfica, em gramas, V_{fluxo} é a vazão de fase móvel em litros por segundo e Área é o resultado da integração do cromatograma obtido, em unidades de absorvância vezes segundo. As retas foram então traçadas como resultado da regressão linear entre estes pontos. Foram obtidas isotermas para as adsorções de cada molécula-prova estudada sobre os respectivos adsorbatos, que recheavam duas colunas para HPLC, uma contendo a crisotila lixiviada e outra contendo a crisotila natural. Para cada sistema adsorvente-adsorbato, os experimentos foram efetuados em três diferentes temperaturas.

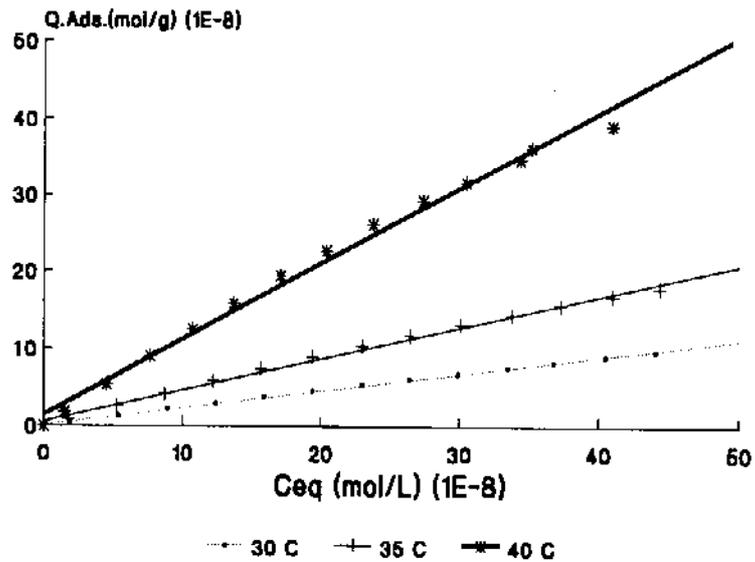


Figura 18 : Isotermas de adsorção do anisol sobre a crisotila lixiviada, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos de cromatogramas e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

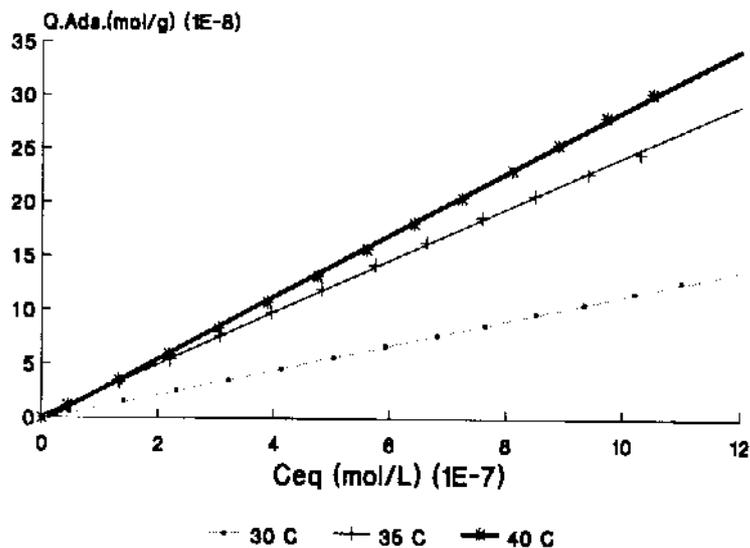


Figura 19: Isotermas de adsorção do anisol sobre a crisotila natural, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos de cromatogramas e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

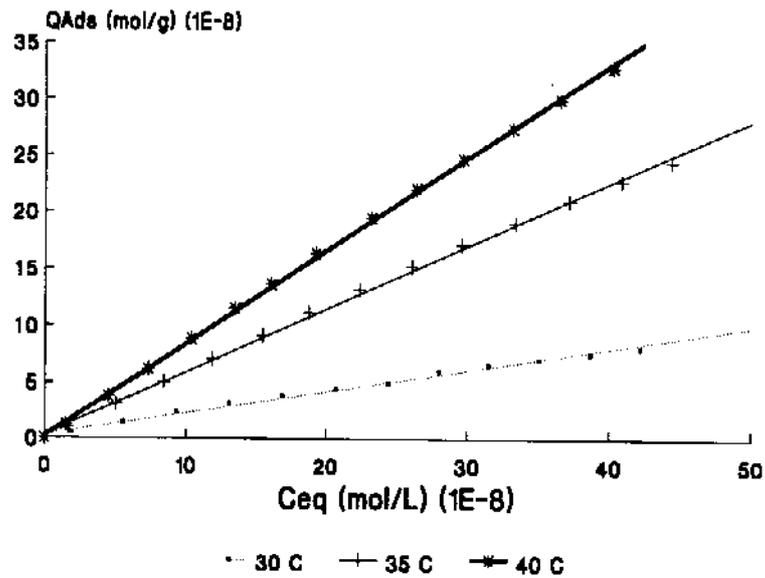


Figura 20: Isotermas de adsorção do tolueno sobre a crisotila lixiviada, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos de cromatogramas e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

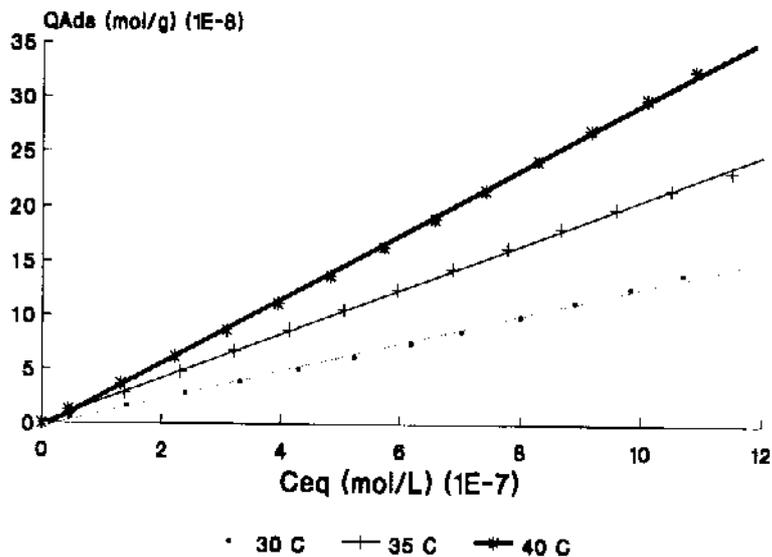


Figura 21: Isotermas de adsorção de tolueno sobre crisotila natural, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos de cromatogramas e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

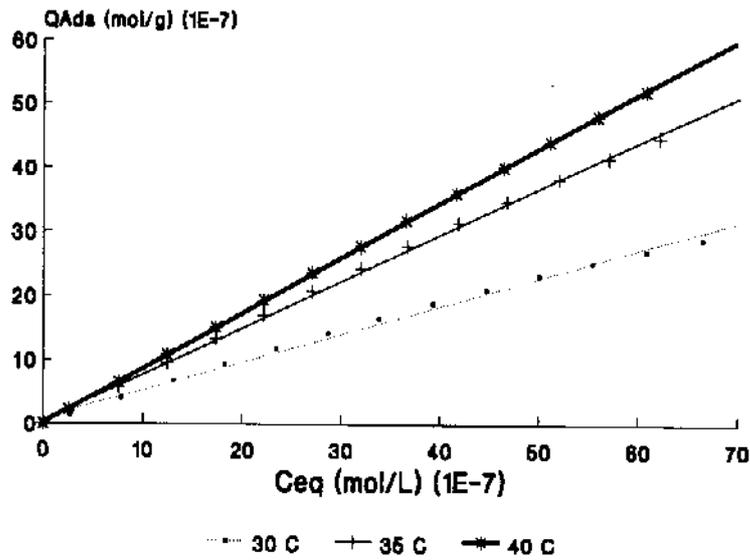


Figura 22: Isotermas de adsorção do benzeno sobre a crisotila lixiviada, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos de cromatogramas e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

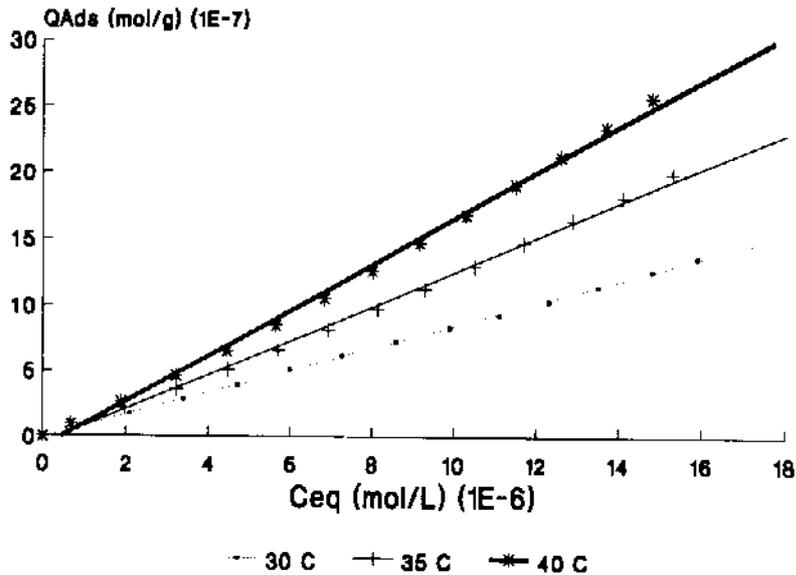


Figura 23: Isotermas de adsorção do benzeno sobre a crisotila natural, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos foram calculados a partir de dados extraídos de cromatogramas e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

3.3.1- Obtenção das Constantes de Equilíbrio de Adsorção a Partir da Regressão Linear das Isotermas Obtidas

Considerando que todas as isotermas acima são lineares, a inclinação destas pode ser calculada por regressão linear, e estes valores foram então considerados como sendo a constante de equilíbrio para o processo de adsorção, e foram calculados com seus respectivos desvios absolutos e coeficientes de correlação. Podemos notar pelos valores obtidos para os coeficientes de correlação, nas Tabelas abaixo, que estas isotermas podem ser realmente consideradas de maneira linear, como pressuposto.

Tabela 3: Valores das constantes de equilíbrio e coeficientes de correlação para as isotermas obtidas para o anisol nas três temperaturas estudadas (13 pontos experimentais por isoterma):

ANISOL	LIXIVIADA		NATURAL	
	k(L/g)	Coef.Corr.	k(L/g)	Coef.Corr.
30°C	0,218±0,002	0,999	0,115±0,001	1,000
35°C	0,400±0,008	0,995	0,239±0,002	0,999
40°C	0,95±0,03	0,99	0,291±0,002	0,999

Tabela 4: Valores das constantes de equilíbrio e coeficientes de correlação para as isotermas obtidas para o benzeno nas três temperaturas estudadas (13 pontos experimentais por isoterma):

BENZENO	LIXIVIADA		NATURAL	
	k(L/g)	Coef.Corr.	k(L/g)	Coef.Corr.
30°C	0,43±0,01	0,99	0,086±0,001	1,000
35°C	0,721±0,007	0,999	0,132±0,002	0,998
40°C	0,856±0,002	1,000	0,176±0,003	0,997

Tabela 5: Valores das constantes de equilíbrio e coeficientes de correlação para as isotermas obtidas para o tolueno nas três temperaturas estudadas (13 pontos experimentais por isoterma):

TOLUENO	LIXIVIADA		NATURAL	
	k(L/g)	Coef.Corr.	k(L/g)	Coef.Corr.
30°C	0,167±0,006	0,988	0,132±0,002	0,997
35°C	0,551±0,006	0,999	0,205±0,001	1,000
40°C	0,815±0,005	1,000	0,300±0,002	0,999

3.3.2- Obtenção da Entalpia de Adsorção

Calculou-se a partir dos dados das Tabelas 3, 4 e 5 acima, os valores de $\ln k$, que segundo a equação de Clausius-Clapeyron, quando inseridos num gráfico versus $1/T$, espera-se obter uma reta, cujo coeficiente angular é igual a $-\Delta H/R$. Estes cálculos foram efetuados para todos os sistemas estudados e os resultados são mostrados nos gráficos das figuras seguintes, onde os pontos representam os valores de $\ln(k)$ vs $1/T$ e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

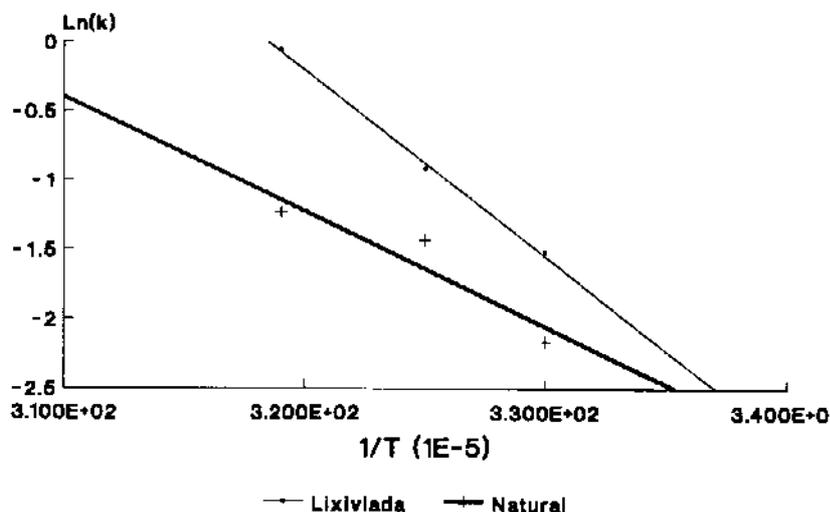


Figura 24 : Curva para a adsorção do anisol sobre as crisotilas lixiviada e natural, onde os pontos representam os valores de $\ln(k)$ vs $1/T$, e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

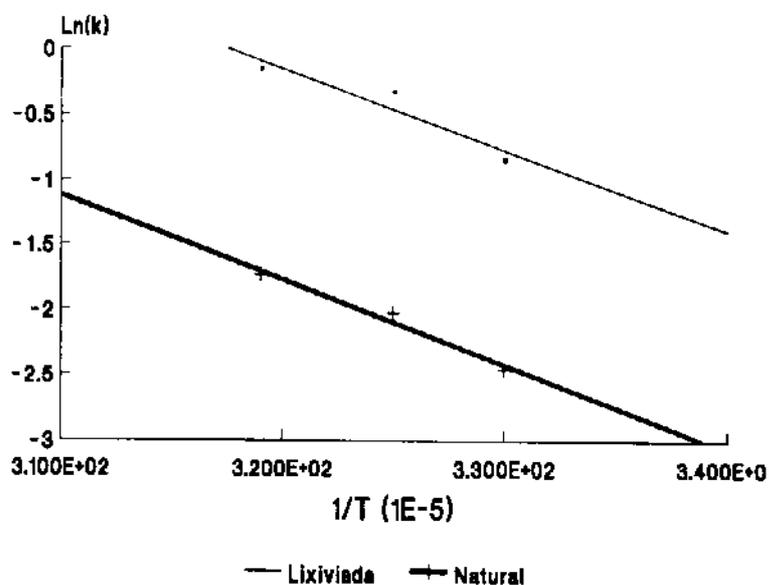


Figura 25 : Curva para a adsorção do benzeno sobre as crisotilas lixiviada e natural onde os pontos representam os valores de $\ln(k)$ vs $1/T$, e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

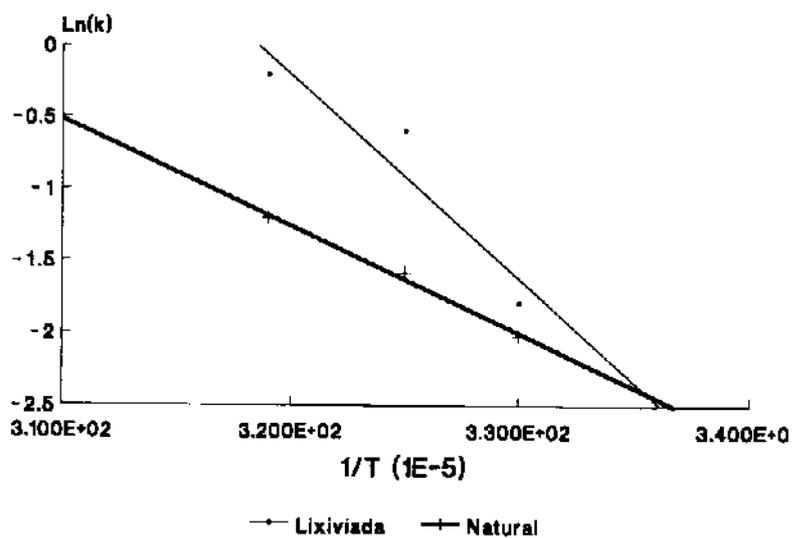


Figura 26 : Curva para a adsorção do tolueno sobre as crisotilas lixiviada e natural onde os pontos representam os valores de $\ln(k)$ vs $1/T$, e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes.

A Tabela seguinte mostra os resultados dos cálculos por regressão linear, para as variações de entalpias de adsorção, através da razão entre os coeficientes angulares das curvas mostradas acima e a constante universal dos gases R, trocando o sinal, conforme a equação de Clausius-Clapeyron. Mostra também os valores obtidos para os coeficientes de correlação de todas as curvas $\ln(k)$ vs $1/T$, que também podem ser consideradas como sendo lineares. Apesar dos cálculos da regressão terem sido feitos a partir de apenas três pontos, podemos notar que os desvios relativos das variações de entalpias calculadas não são muito grandes, permitindo a comparação dos valores obtidos entre as diferentes moléculas-provas estudadas e entre os diferentes adsorventes.

Tabela 6: Valores das variações de entalpia de adsorção para os sistemas estudados, onde ΔH é dado pela razão entre o coeficiente angular obtido por regressão linear da curva $\ln k$ vs $1/T$ e a constante universal dos gases, com sinal trocado.

	LIXIVIADA		NATURAL	
	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	Coef.Corr.	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	Coef.Corr.
ANISOL	116 ± 13	0,988	73 ± 23	0,907
BENZENO	54 ± 15	0,928	57 ± 6	0,989
TOLUENO	126 ± 35	0,926	64 ± 2	0,998

3.4- Isotermas de Adsorção de Gibbs para o Anisol, Benzeno e Tolueno sobre a Crisotila Natural e Lixiviada

Utilizando a equação,

$$\Gamma_i = Q_{Ads}/A \quad (29)$$

onde A é a área superficial do adsorvente que preenche a coluna (obtido por BET, utilizando N₂ como adsorbato), podemos então calcular os valores das quantidades adsorvidas em moles por m², que nestas unidades é chamada de adsorção de Gibbs, Γ .

Podemos também calcular as porcentagens de sítios OH superficiais que estejam ocupados, considerando os valores das densidades de sítios superficiais OH por unidade de área (σ_{OH} , sítios por nm²) que foram obtidos à partir de dados cristalográficos para a sílica-gel, no caso da crisotila lixiviada, e no caso da crisotila natural foi utilizado o valor obtido por Bonneau ⁴⁴ através das dimensões da cela unitária de 12 OH por nm². Estes cálculos foram feitos considerando que a % de sítios ocupados é dada pela razão entre a quantidade da molécula-prova adsorvida por unidade de área, ou Γ , dividido pela quantidade de sítios disponíveis, σ_{OH} , multiplicada por 100, onde os valores de 10⁻²⁰ e N aparecem nas transformações de unidades, na equação abaixo

$$\% \text{ de Sítios Ocupados} = \frac{\Gamma \cdot N \cdot 10^{-20}}{\sigma_{OH}} \quad (39)$$

onde N é o número de Avogadro (6,02x10²³ mol⁻¹).

Da mesma forma que nas equações originais, as isotermas de adsorção de Gibbs também podem ser consideradas lineares, e seus coeficientes angulares, dado em cm³/m², são as chamadas de constante de Henry ($K_{\Gamma,i}$), já descritas na introdução deste trabalho. As curvas mostradas nas figuras abaixo são as isotermas de Gibbs obtidas, onde os pontos representam os valores das adsorções de Gibbs e os respectivos valores em porcentagens de sítios ocupados, e as retas foram traçadas a partir da regressão linear entre estes pontos, cujos coeficientes angulares são os valores das constantes de Gibbs.

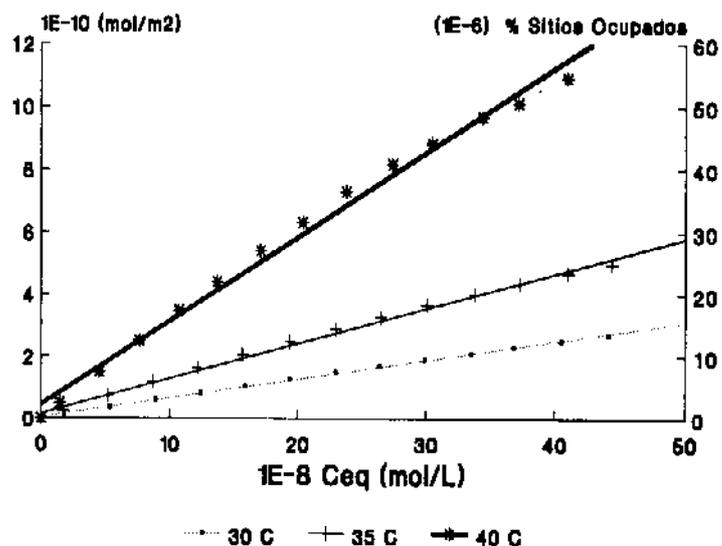


Figura 27: Isotermas de Adsorção de Gibbs para o anisol sobre a crisotila lixiviada nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos representam as quantidades adsorvidas em moles/m² e as respectivas % de ocupação dos sítios OH superficiais, enquanto as retas são traçadas a partir da regressão linear destes pontos.

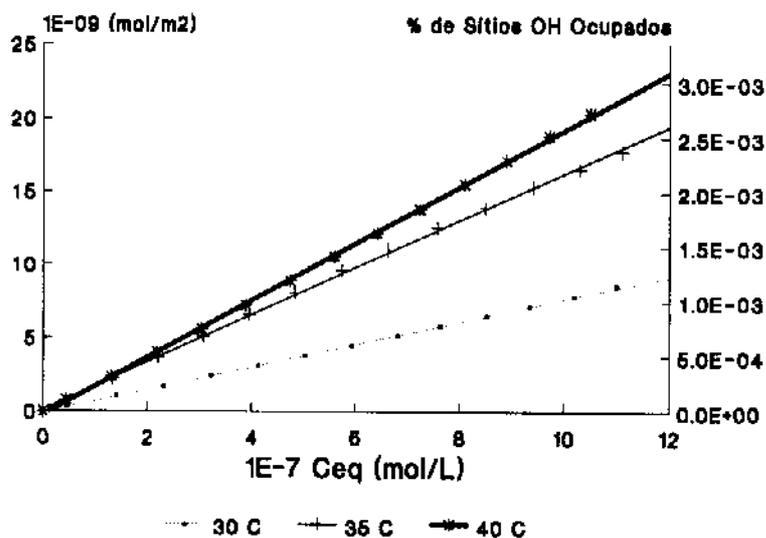


Figura 28: Isotermas de Adsorção de Gibbs para o anisol sobre a crisotila natural nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos representam as quantidades adsorvidas em moles/m² e as respectivas % de ocupação dos sítios OH superficiais, enquanto as retas são traçadas a partir da regressão linear destes pontos.

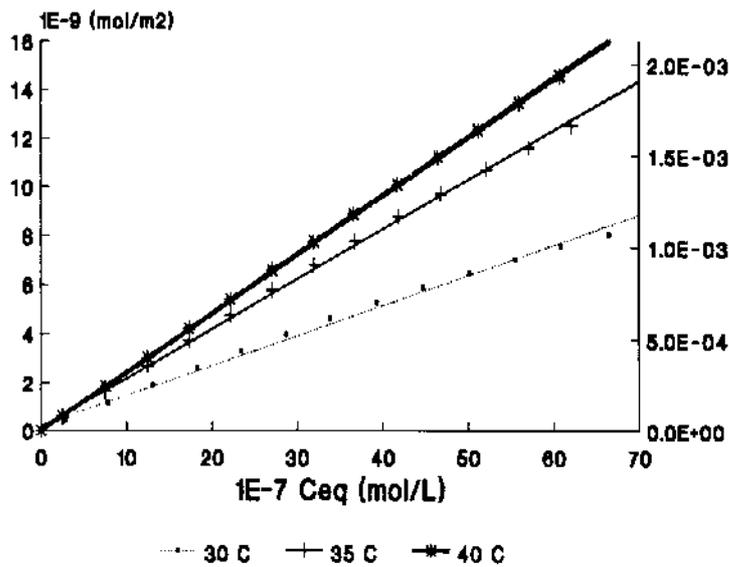


Figura 29: Isotermas de Adsorção de Gibbs para o benzeno sobre a crisotila lixiviada nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos representam as quantidades adsorvidas em moles/m² e as respectivas % de ocupação dos sítios OH superficiais, enquanto as retas são traçadas a partir da regressão linear destes pontos.

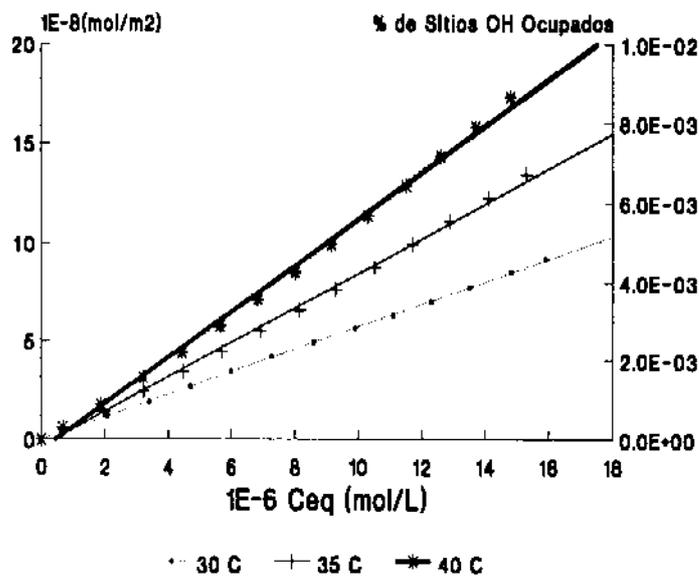


Figura 30: Isotermas de Adsorção de Gibbs para o benzeno sobre a crisotila natural nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos representam as quantidades adsorvidas em moles/m² e as respectivas % de ocupação dos sítios OH superficiais, enquanto as retas são traçadas a partir da regressão linear destes pontos.

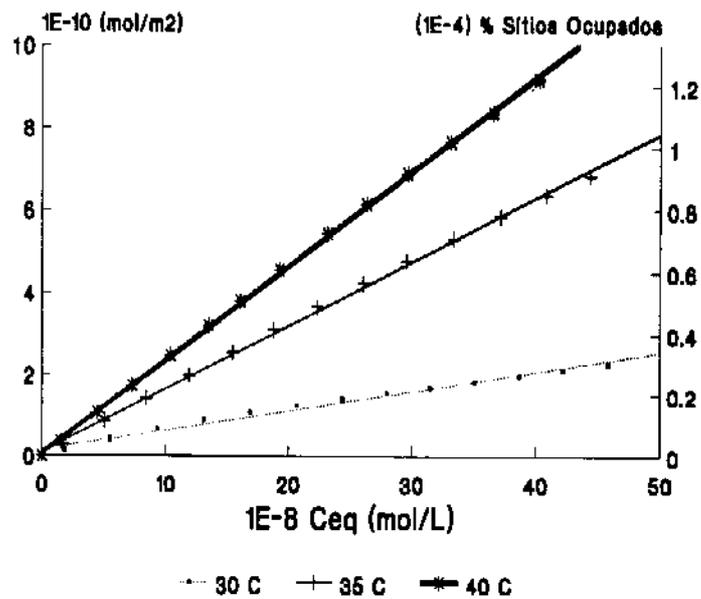


Figura 31: Isotermas de Adsorção de Gibbs para o tolueno sobre a crisotila lixiviada nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos representam as quantidades adsorvidas em moles/m² e as respectivas % de ocupação dos sítios OH superficiais, enquanto as retas são traçadas a partir da regressão linear destes pontos.

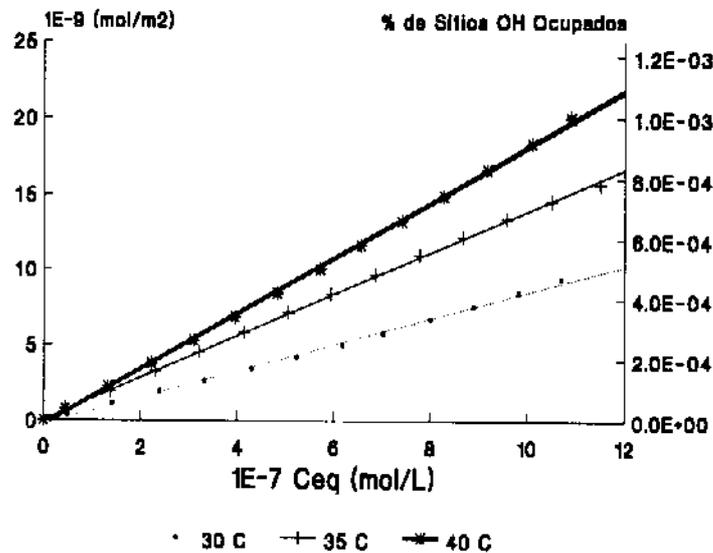


Figura 32: Isotermas de Adsorção de Gibbs para o tolueno sobre a crisotila natural nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, onde os pontos representam as quantidades adsorvidas em moles/m² e as respectivas % de ocupação dos sítios OH superficiais, enquanto as retas são traçadas a partir da regressão linear destes pontos.

3.4.1- Obtenção das Constantes de Henry

Os coeficientes angulares resultantes da regressão linear das isotermas de adsorção de Gibbs mostradas acima, são as chamadas constantes de Henry, que estão listadas na Tabela abaixo, com os seus respectivos desvios absolutos.

Tabela 7: Valores das constantes de Henry, calculados a partir das isotermas mostradas nas figuras anteriores.

	LIXIVIADA		NATURAL	
ANISOL	$k(\Gamma_i, c, i)$	Desvio	$k(\Gamma_i, c, i)$	Desvio
temperatura	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$
30°C	0,61	0,06	7,74	0,03
35°C	1,11	0,02	16,1	0,1
40°C	2,65	0,08	19,6	0,1
TOLUENO	$k(\Gamma_i, c, i)$	Desvio	$k(\Gamma_i, c, i)$	Desvio
temperatura	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$
30°C	0,46	0,02	8,9	0,1
35°C	1,54	0,02	13,8	0,1
40°C	2,27	0,01	20,1	0,1
BENZENO	$k(\Gamma_i, c, i)$	Desvio	$k(\Gamma_i, c, i)$	Desvio
temperatura	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$
30°C	1,20	0,03	5,75	0,02
35°C	2,01	0,02	8,9	0,1
40°C	2,39	0,01	11,9	0,2

3.5- Espectros de Absorção no Infravermelho de Crisotila Natural Imersa em Soluções de n-Hexano/Anisol

Espectros de absorção no infravermelho foram obtidos para o sistema crisotila/n-hexano/anisol, na região de número de ondas em que aparecem as absorções relativas ao estiramento das ligações OH. Estes sítios estão livres na superfície da crisotila quando imersa em n-hexano puro, pois não há interação. Já na presença de anisol, os sítios são perturbados, e o estiramento OH aparece em frequência diferente. Para cada espectro foram acumuladas 50 corridas, utilizando a cela vazia como referência.

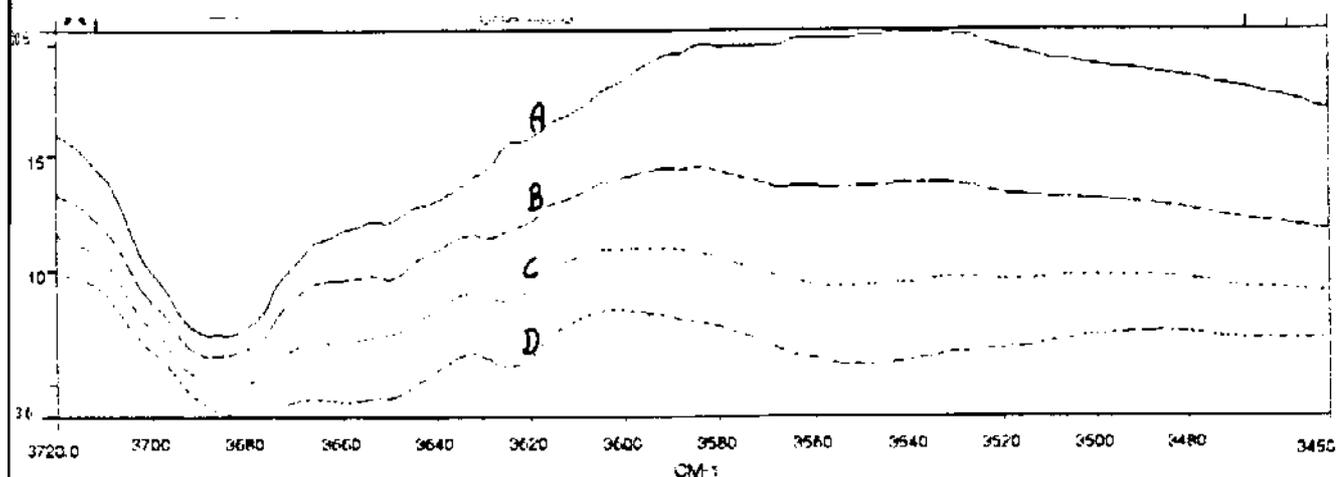


Figura 33: Espectros de absorção no infravermelho de pastilhas de crisotila em KBr, imersas nas soluções de anisol/n-hexano nas seguintes proporções volumétricas: A) 1/10; B) 3/10; C) 5/10; D) 7/10; na região de 3720 a 3450 cm^{-1} , referência: cela vazia, 50 acumulações.

Os espectros mostram alterações significativas nas intensidades relativas entre algumas bandas de absorção, bem como o aparecimento de bandas muito fracas, em frequências menores que as do estiramento OH na crisotila livre.

Examinando o espectro para a pastilha com crisotila pura pode-se constatar a presença de uma banda em 3690 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento OH da superfície da crisotila. Uma banda de menor intensidade observada em 3650 cm^{-1} é atribuída as hidroxilas mais internas existentes na estrutura da crisotila, e que devido a isto, em princípio não devem ser acessíveis para as moléculas do anisol. O valor da absorbância nesta frequência foi utilizada como referência para se verificar as variações entre as intensidades das bandas relativas ao estiramento das ligações OH livres e perturbadas pela presença do anisol na solução.

Tabela 8: Valores das absorbâncias para as bandas atribuídas aos estiramentos das ligações OH da camada externa da crisotila quando livres (OH livre), destas quando mais internas (OH interno), e as mesmas perturbadas (OH perturbada) pela presença do anisol, quando imersa nas diferentes proporções de anisol e n-hexano.

Proporção anisol/n- hexano	OH _{livre} 3690 cm^{-1}	OH _{interno} 3650 cm^{-1}	OH _{pert1} 3624 cm^{-1}	OH _{pert2} 3550 cm^{-1}
10%	0,2289	0,1522	0,1003	0,0687
30%	0,2099	0,1511	0,1114	0,0917
50%	0,2368	0,1916	0,1701	0,1485
70%	0,2590	0,2579	0,2330	0,2078

A existência de correlação entre as absorções atribuídas ao estiramento da ligação OH quando livre e perturbada, pode inferir-se das razões de absorbância, onde nos denominadores estão os valores da absorbância da banda atribuída ao estiramento OH das hidroxilas situadas na camada mais interna da superfície da crisotila, e que supostamente não devem ser perturbadas pela presença do anisol na solução em equilíbrio. Na tabela abaixo temos estes valores.

Tabela 9: Relação de absorvâncias no infravermelho $A(3690)/A(3650)$; $A(3624)/A(3650)$ e $A(3550)/A(3650)$ para bandas de crisotila em soluções de n-hexano/anisol.

Proporção (V/V) anisol/n-hexano	OH_{livre} $A(3690)/A(3650)$	OH_{pert1} $A(3624)/A(3650)$	OH_{pert2} $A(3550)/A(3650)$
10%	1,5039	0,659	0,451
30%	1,3891	0,737	0,607
50%	1,2359	0,887	0,775
70%	1,0042	0,903	0,806

Verifica-se que as absorvâncias relativas dos sítios OHs livres diminuem com o aumento da proporção de anisol na mistura e as absorvâncias relativas dos OHs perturbados aumentam. Com estes dados traçou-se a Figura 34 que é mostrada logo a seguir.

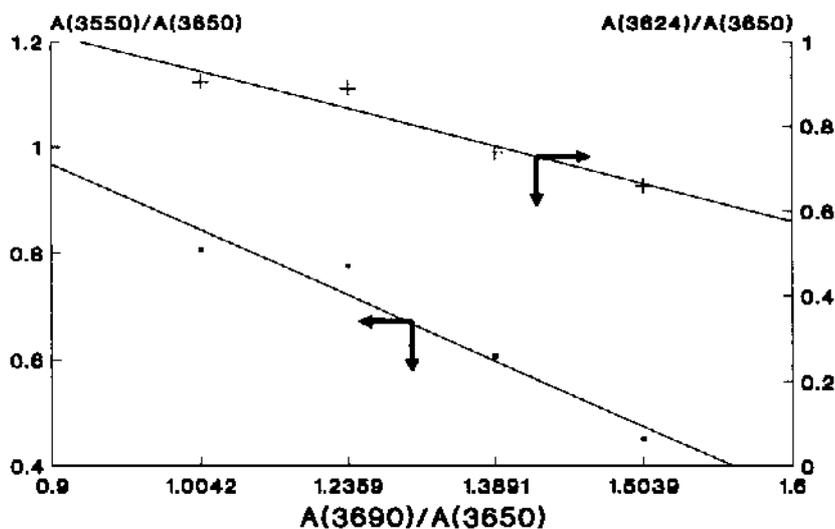


Figura 34: Absorvâncias relativas de estiramento OH de crisotila em n-hexano/anisol: ordenadas: à esquerda $A(3550)/A(3650)$; à direita $A(3624)/A(3650)$; abcissa: $A(3690)/A(3650)$. As retas foram traçadas pela regressão linear entre os pontos.

Como recurso adicional de análise desta tendência os espectros originais foram normalizados.

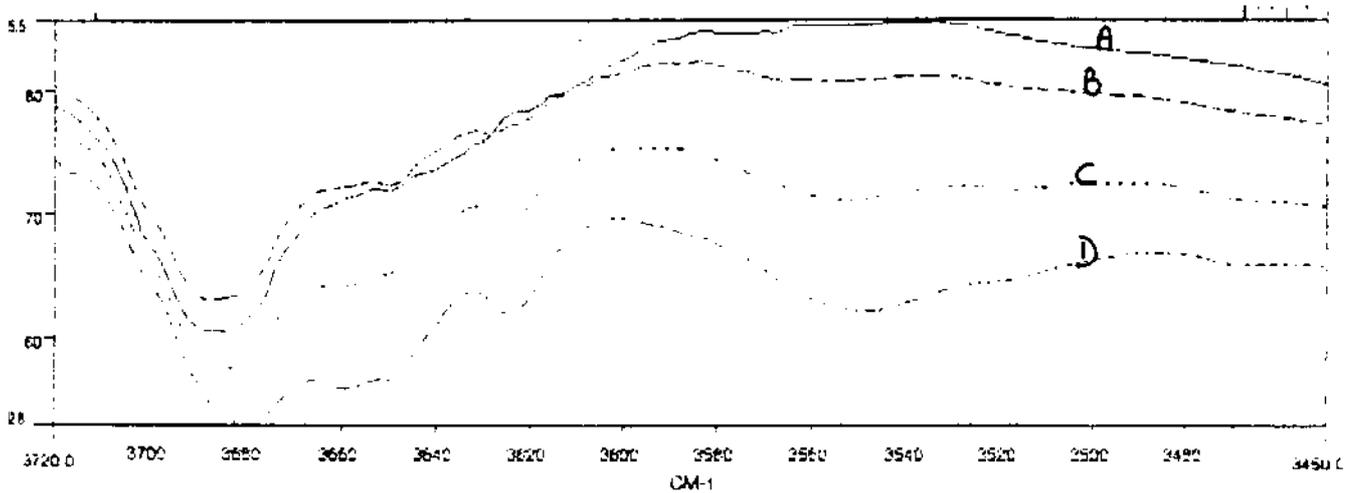


Figura 35: Espectros de absorção no infravermelho normalizados (mesmo fator) de pastilhas de crisotila em KBr, imersas nas soluções de anisol/n-hexano nas seguintes proporções volumétricas: A) 1/10; B) 3/10; C) 5/10; D) 7/10 de 3720 a 3450 cm^{-1} , referência: cela vazia, 50 acumulações.

Ainda, efetuou-se a deconvolução dos espectros normalizados que são apresentados na figura 36, logo a seguir.

Nos espectros deconvoluidos podemos observar com mais clareza a variação das intensidades relativas entre estas frequências. Mostra-se de maneira inequívoca que a intensidade na frequência de 3690 cm^{-1} diminui com relação à da frequência de 3650 cm^{-1} . Também, definem melhor as bandas existentes em 3624 e 3550 cm^{-1} , fornecendo mais subsídios para se acreditar que nestas frequências existam realmente bandas de absorção e não apenas ruído.

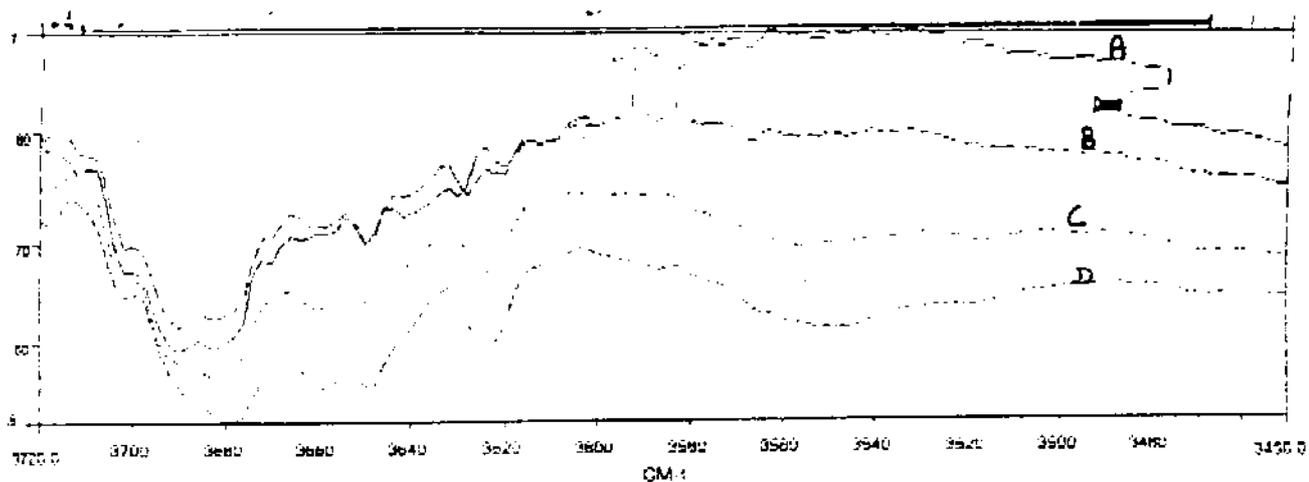


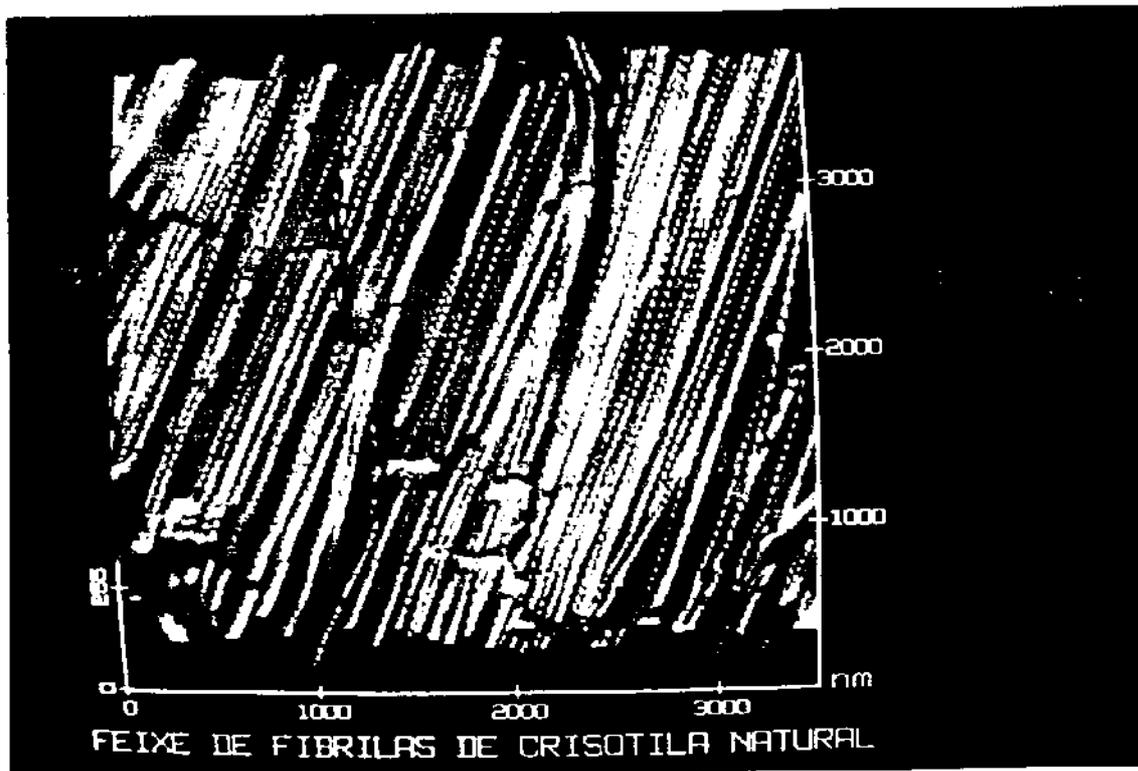
Figura 36: Espectros de absorção no infravermelho normalizados e deconvoluídos (mesmo fator) de pastilhas de crisotila em KBr, imersas nas soluções de anisol/n-hexano nas seguintes proporções volumétricas: A) 1/10; B) 3/10; C) 5/10; D) 7/10; de 3720 a 3450 cm^{-1} , referência: cela vazia, 50 acumulações.

3.6- Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica, por ser uma técnica recente e permitir a observação de detalhes em escala de alguns nanômetros nas imagens obtidas, foi utilizada neste trabalho para a caracterização das amostras de crisotila natural e lixiviada. Além disso, não foi encontrada na literatura nenhuma menção da aplicação desta técnica na caracterização da superfície de crisotilas.

3.6.1- Imagens da Crisotila Natural

As fotografias abaixo foram obtidas a partir da tela do microscópio de força atômica e são referentes às imagens que foram capturadas e registradas utilizando uma pequena porção de fibras de crisotila natural ($\sim 1\text{cm}^2$) como amostra. Esta foi colocada no compartimento de amostras do microscópio de força atômica, que utilizando uma ponta de $200\ \mu\text{m}$ com geometria piramidal, efetuou a varredura desta superfície.

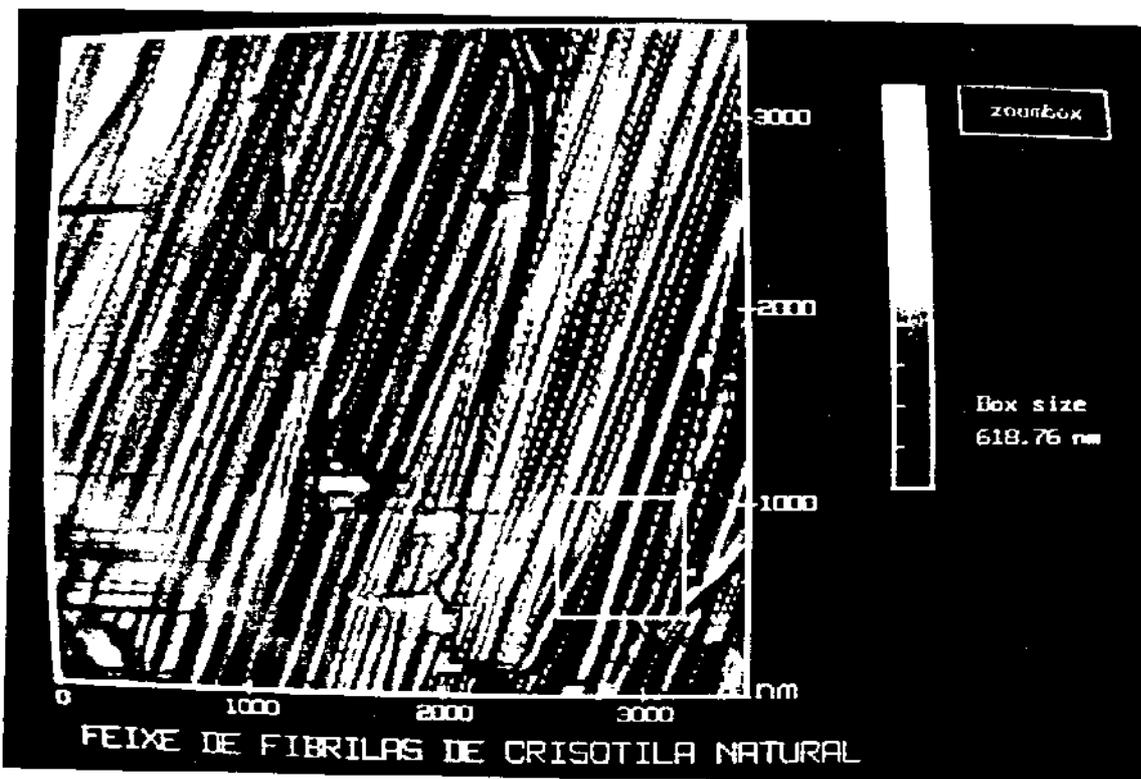


Fotografia 3: Imagem obtida por MFA para um feixe de fibrilas de crisotila natural, capturada em dimensões de $3500 \times 3500\ \text{nm}$ e apresentada de forma em que se pode observar uma escala no eixo z que mostra o perfil do relevo através da variação da tonalidade da cor da imagem.

A primeira imagem capturada foi nas dimensões de 3500 x 3500 nm. Na fotografia 3 observa-se com bastante clareza tratar-se de um feixe de fibrilas paralelamente empacotadas e que foram propositalmente posicionadas de forma que ficassem orientadas diagonalmente. Esta precaução foi tomada de forma a se evitar possíveis erros nas interpretações da imagem devido a ocorrência de ruídos, uma vez que estes acontecem preferencialmente nos sentidos da varredura (horizontal e vertical).

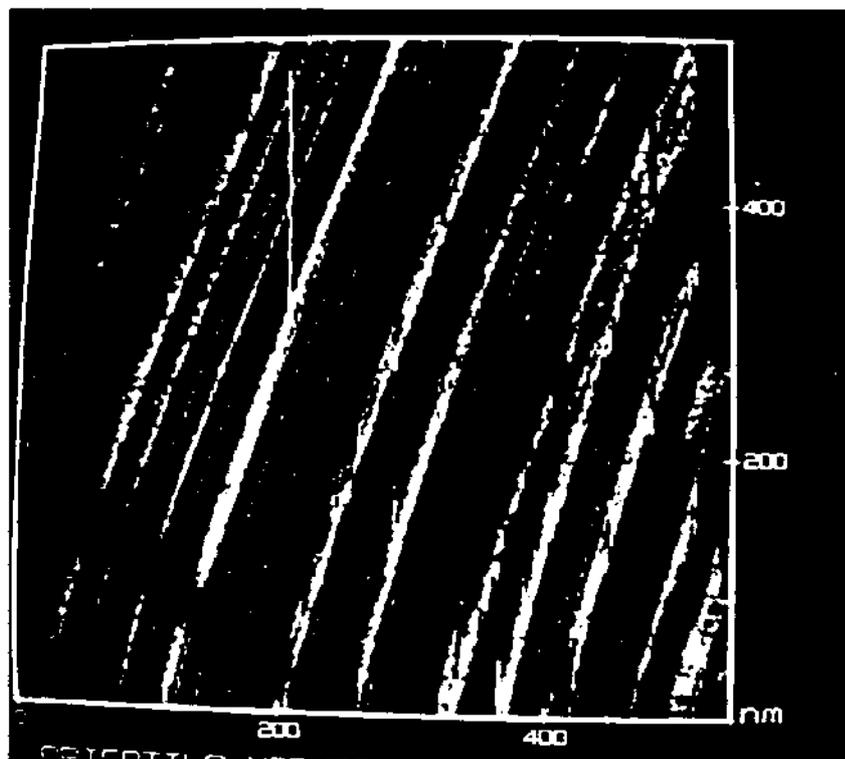
Observando a parte inferior da fotografia 3 podemos ter uma idéia do relêvo ou profundidade da superfície mostrada. Podemos também observar com clareza a presença linhas tracejadas que podem ser interpretadas como sendo terminações das lamelas, no mesmo eixo de orientação das fibrilas. Em alguns casos observa-se a presença de algumas ranhuras, em sentido diagonal a orientação das fibras.

A fotografia 4 trata-se da mesma imagen mostrada na fotografia 3, porém neste caso apresentada como se fosse vista de cima, e portanto não apresenta o eixo z.



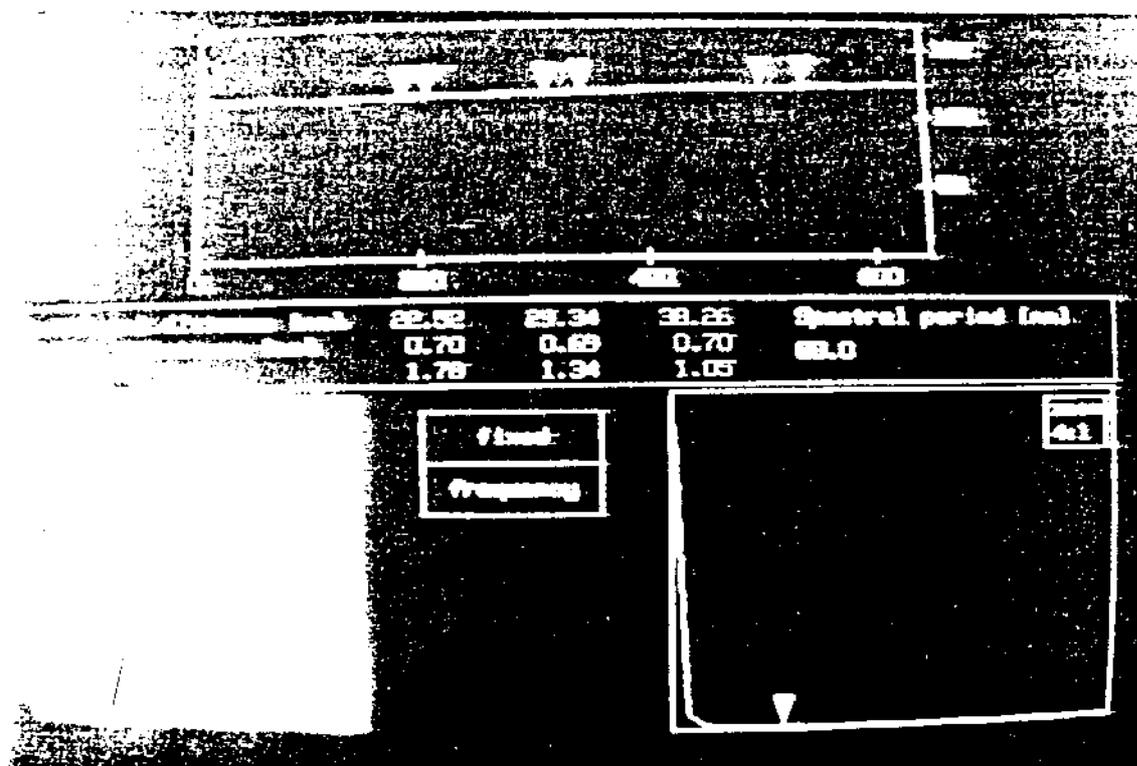
Fotografia 4: Imagem obtida por MFA para um feixe de fibrilas de crisotila natural, capturada em dimensões de 3500 x 3500 nm e apresentada de forma como se fosse vista de cima. Mostra uma área demarcada por um quadrado.

Na fotografia 4 foi demarcada uma determinada área que aparece no interior de um quadrado, e comandado pelo software esta área foi ampliada através de uma maior aproximação da ponta da sonda com a superfície da amostra na região demarcada, e capturada uma nova imagem, que aparece agora nas dimensões de 618 x 618 nm, e é mostrada na fotografia 5 logo abaixo.



Fotografia 5: Imagem obtida por MFA para um feixe de fibrilas de crisotila natural, capturada em dimensões de 618 x 618 nm, apresentada de forma como se fosse vista de cima. Esta imagem capturada trata-se da área demarcada por um quadrado que aparece na fotografia 4.

Na imagem apresentada na fotografia 5 foi traçada uma reta alinhada exatamente sobre a fibra que está posicionada de forma que corta o valor de 200 nm que aparece na escala do eixo x. A fibrila sobre a qual esta reta foi traçada foi na que melhor se observa a presença de certas ranhuras diagonais regularmente espaçadas. O perfil da topografia da superfície cortada por esta reta é então apresentada na fotografia 6 mostrada em seguida.



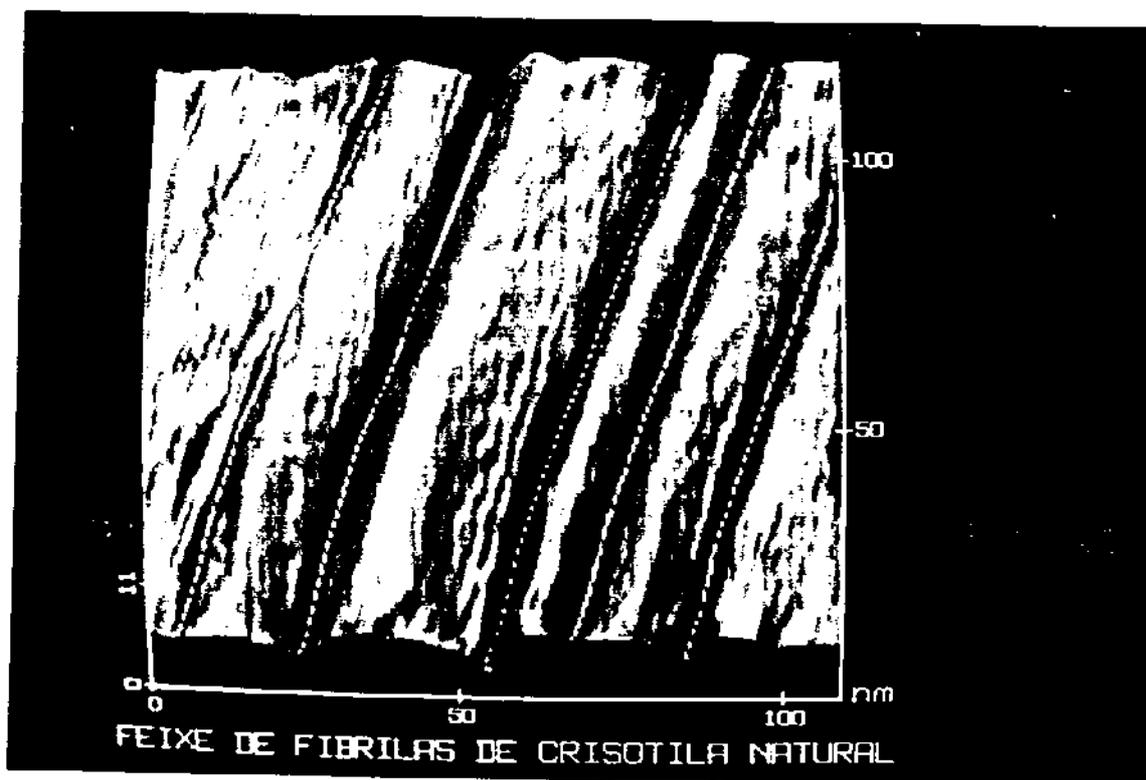
Fotografia 6: A curva mostrada na parte superior da fotografia refere-se ao perfil da topografia ao longo do corte efetuado pela reta que é mostrada no quadro da esquerda. Este refere-se a mesma imagem da fotografia 5. A tabela localizada no centro da fotografia mostra os valores para as distâncias e ângulos entre os três pares de triângulos posicionados sobre a curva.

A fotografia apresentada acima mostra uma curva com o perfil do relevo da imagem da fotografia 5, no corte determinado por uma reta que foi traçada exatamente sobre uma dada fibrila. Podemos observar nesta curva a existência de determinados patamares predominantemente ascendentes seguidos de porções retas.

Foram marcadas três pares de posições sobre esta curva obtida para o perfil do relevo da superfície cortada. Estes são representados pelos três pares de triângulos posicionados entre três diferentes patamares. A partir das coordenadas destes pontos, a tabela mostrada no centro da fotografia contém os valores das respectivas distâncias e ângulos entre estes pares de triângulos. Observa-se que as distâncias verticais, ou seja, as alturas destes patamares apresentam valores bastante coincidentes entre si, e também com o valor esperado para a espessura de uma lamela de crisotila que é de 7 Å. Este fato pode ser

interpretado como sendo uma terminação de lamela diagonalmente ao comprimento da fibra como a mostrada na introdução deste trabalho.

Foi solicitado através do "software" que fosse efetuada a varredura de áreas menores que das imagens anteriores de forma a se obter imagens com maior ampliação. Isto pode ser feito através de uma maior aproximação da ponta do sensor com a superfície da amostra. Obteve-se desta forma imagens nas dimensões de 110 x 110 nm que destacam mais alguns aspectos já observados.

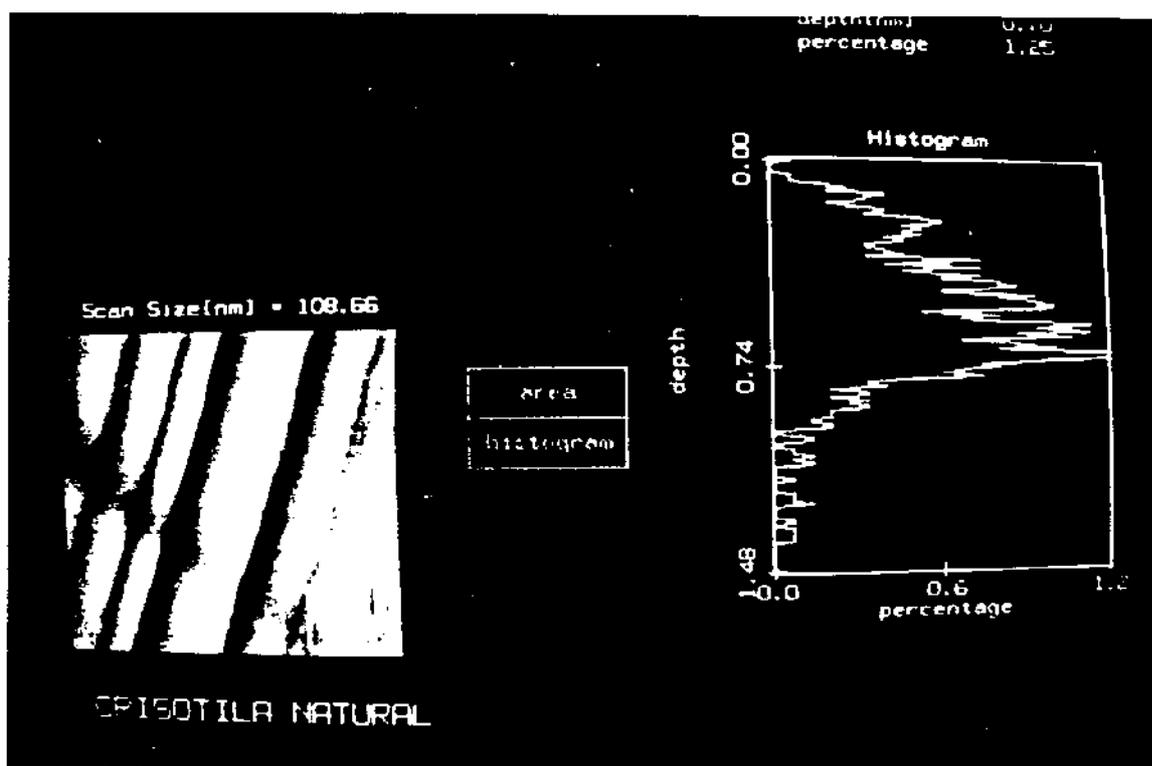


Fotografia 7: Imagem obtida por MFA para um feixe de fibrilas de crisotila natural, capturada em dimensões de 110 x 110 nm e apresentada em três coordenadas mostrando o perfil do relevo na sua porção inferior.

Em primeiro lugar, a fotografia 7 mostrada acima ilustra bem a existência de variações nos diâmetros das fibrilas mostradas. Destaca também as terminações das lamelas, situadas do lado esquerdo de cada fibrila e que neste caso aparecem como sendo paralelas ao comprimento das fibrilas. Estas terminações aparecem como linhas tracejadas, indicando uma possível existência de rugosidade nestas terminações, uma vez que as diferenças de

tonalidades que aparecem nas fotografias são proporcionais as intensidades das interações da superfície com a ponta da sonda. Observou-se também de forma bastante definida a existência de uma certa rugosidade sobre a superfície das fibras, que apresentam uma organização já próxima dos níveis atômicos.

Na parte do lado esquerdo mais ao fundo da imagem mostrada na fotografia 7 aparecem uma série de lamelas paralelas o que pode ser o resultado de alguma falha de cristalização ou mesmo da ruptura de uma fibrila. Esta área foi então selecionada com um retângulo para o qual obteve-se um histograma da distribuição de profundidades da área selecionada.

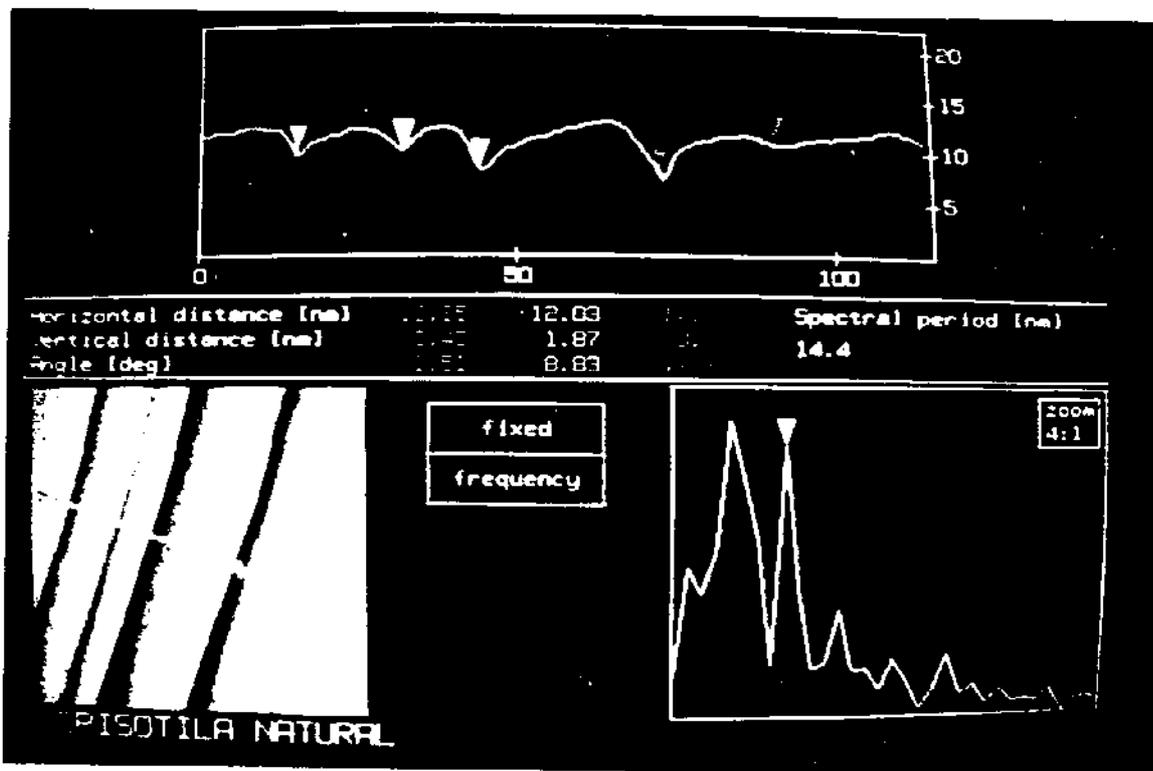


Fotografia 8: No quadro a esquerda é mostrada uma imagem que corresponde a mesma da fotografia 7 girada em 180° . Uma certa região desta imagem foi selecionada por um retângulo que aparece no canto inferior a esquerda. O histograma mostrado do lado direito da foto refere-se a distribuição dos valores das profundidades no interior da região selecionada dado em nanômetros, pela porcentagem de sua ocorrência. Pode-se observar um pico centrado no valor de 7 \AA .

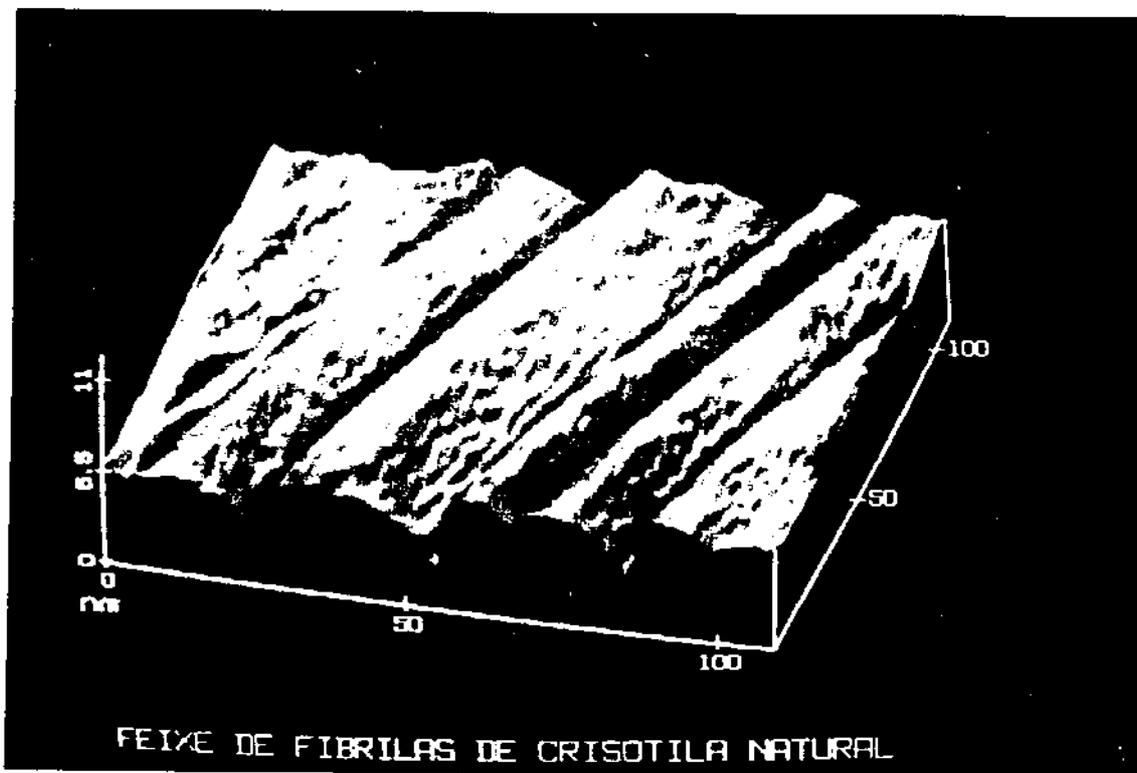
O histograma da distribuição de profundidades na região selecionada da fotografia 7 em que aparece uma série de lamelas paralelamente posicionadas apresentou um pico de

distribuição bem definido, na dimensão de 0,70 nm. Este valor é coincidente com o valor esperado para a espessura de uma lamela da crisotila, confirmando ser esta região realmente constituída por lamelas paralelas talvez devido a uma ruptura de uma dada fibrila.

Visando a determinação dos valores aproximados dos diâmetros das fibrilas mostradas na imagem da fotografia 7, efetuou-se um corte no sentido transversal a orientação destas fibrilas e obteve-se o perfil da topografia no corte. A curva do perfil permitiu que fossem obtidas as medidas dos diâmetro das fibrilas através dos valores das distâncias entre os pares de triângulos que foram adequadamente posicionados e são mostrados na fotografia 9 logo abaixo. Os valores obtidos para os diâmetros situaram-se entre 120 e 170 Å .



Fotografia 9: A curva mostrada na parte superior da fotografia refere-se ao perfil da topografia ao longo do corte efetuado pela reta traçada sobre a imagem mostrada no quadro inferior a esquerda. Esta imagem é a mesma da fotografia 7. A tabela localizada no centro da fotografia mostra os valores para as distâncias e ângulos entre o 1° e 2°, 2° e 3°, 4° e 5° pares de triângulos respectivamente posicionados sobre a curva do perfil topográfico, possibilitando a medida dos diâmetros de três das fibrilas mostradas nesta imagem.



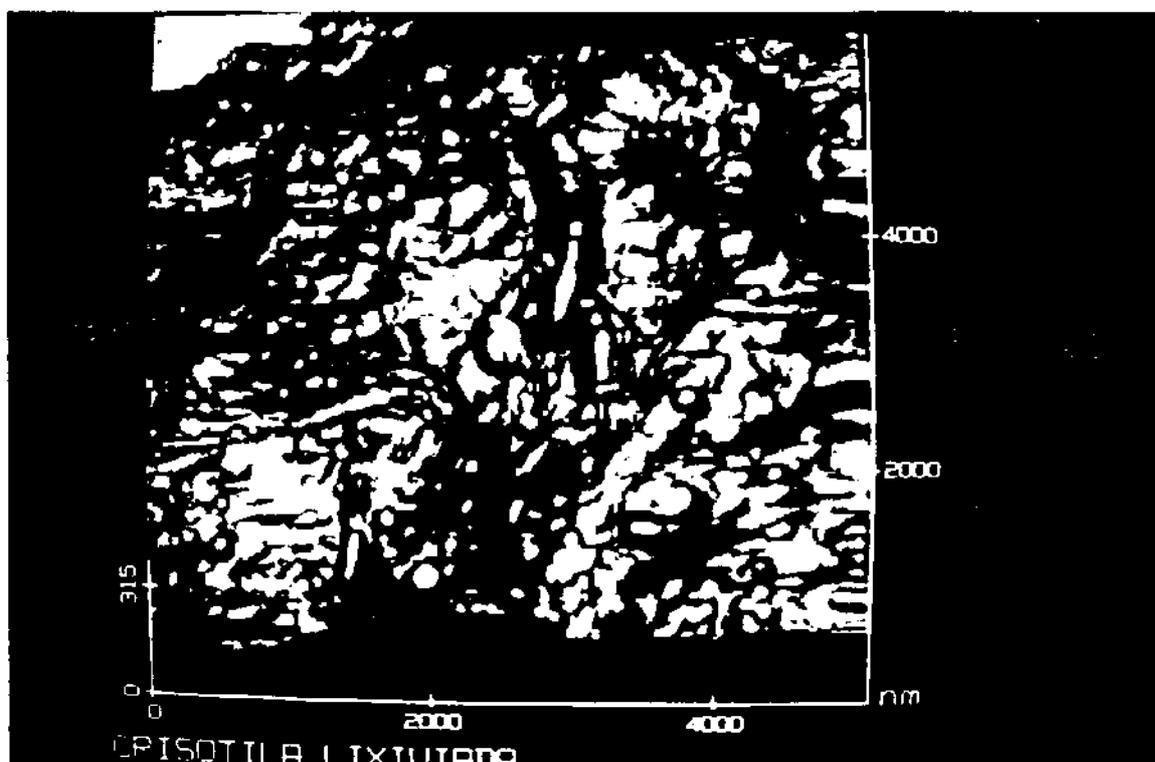
Fotografia 10: Imagem obtida por MFA para um feixe de fibrilas de crisotila natural capturada em dimensões de 110 x 110 nm e apresentada em três eixos de coordenadas. Esta é a mesma imagem da fotografia 7 mostrada como se o observador estivesse situado numa outra posição.

Quando a mesma imagem da fotografia 7 foi apresentada como se fosse observada de um outro ângulo (fotografia 10), ressaltou alguns outros detalhes como a rugosidade da superfície das fibras, bem como as terminações das lamelas, que neste caso ficaram omitidas em diversos pontos nos quais puderam ser observadas na fotografia 7. No entanto as partes desta imagem que mostram as várias lamelas paralelamente posicionadas ficam ainda mais claras quando observadas por este ângulo. Pode-se notar também, com maior clareza nesta imagem, a existência de uma certa organização na rugosidade presente sobre a superfície das fibras, inclusive a presença de certas direções preferenciais posicionadas num ângulo em

torno de 120° em relação ao comprimento da fibra, como sugerem os dados cristalográficos mostrados na introdução deste trabalho (figura 3).

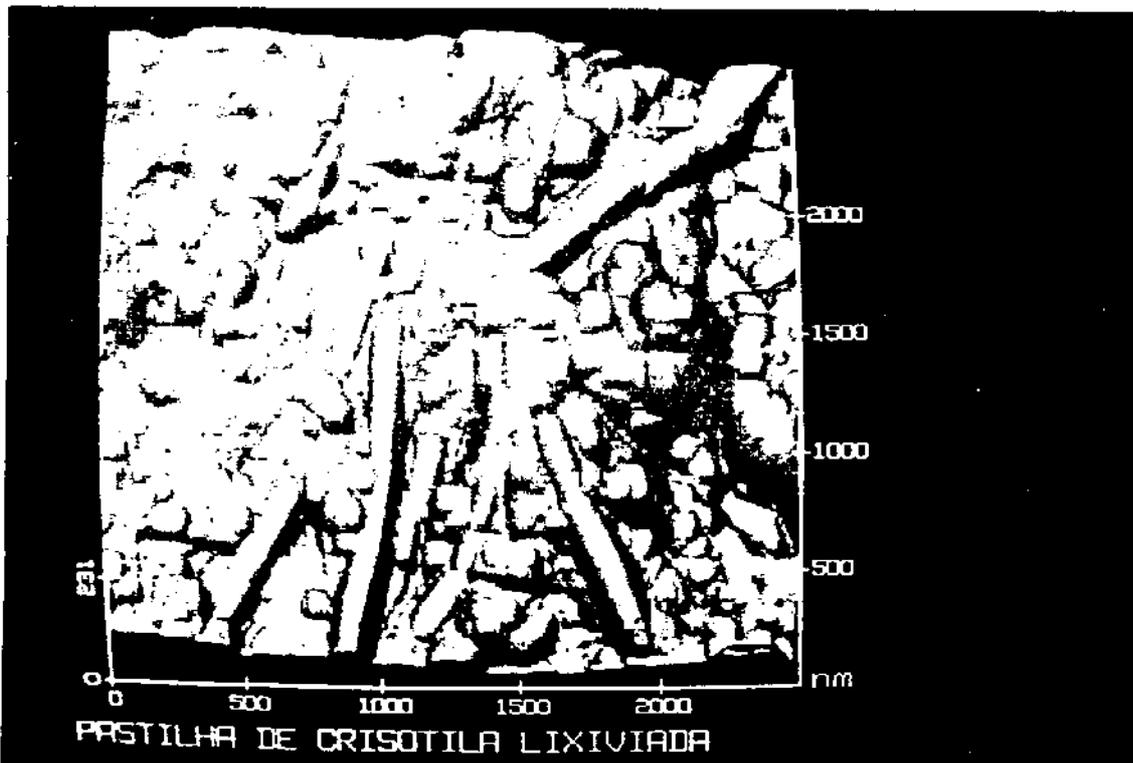
3.6.2- Imagens da Crisotila Lixiviada

As fotografias mostradas abaixo foram obtidas por MFA utilizando uma pastilha de crisotila lixiviada prensada e colocada no compartimento de amostras do microscópio. Inicialmente fêz-se a aquisição de imagens com dimensões de 5000×5000 nm. Apesar da menor nitidez que as imagens obtidas para a crisotila natural, principalmente por se tratar neste caso de uma pastilha cujas partículas não estão alinhadas como nos casos anteriores, esta apresentou regiões com características fibrosas, as quais são remanescentes da crisotila natural que as originou.



Fotografia 11: Imagem obtida por MFA para uma pastilha de crisotila lixiviada, capturada em dimensões de 5000×5000 nm e apresentadas em três eixos de coordenadas, de maneira que se possa visualizar na parte inferior da imagen um perfil do seu relêvo.

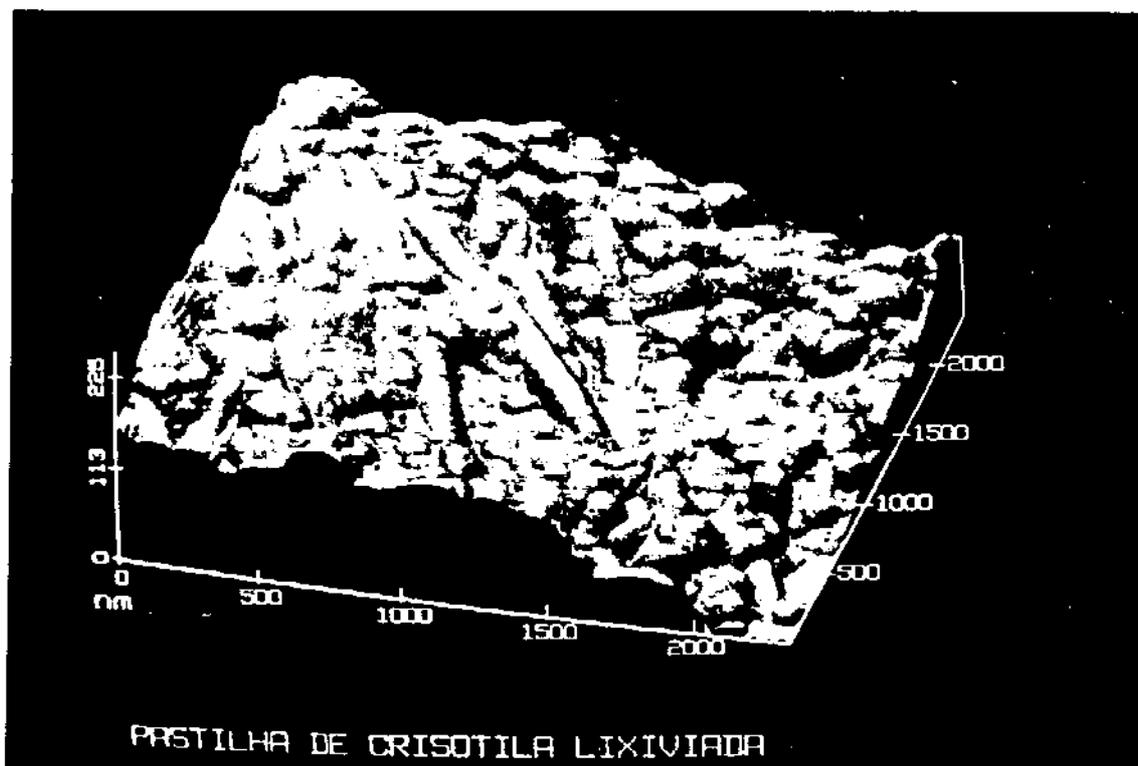
Foi selecionada uma dada região da imagem apresentada na fotografia 11 e aproximada a ponta da sonda para a varredura desta região de modo que se registrou uma nova imagem agora nas dimensões de 2500 x 2500 nm. Obteve-se a imagem apresentada na fotografia 12 logo abaixo.



Fotografia 12: Imagem obtida por MFA para uma pastilha de crisotila lixiviada, capturada em dimensões de 2500 x 2500 nm e apresentada em três eixos de coordenadas, de maneira que se possa visualizar na parte inferior da imagem um perfil do seu relevo.

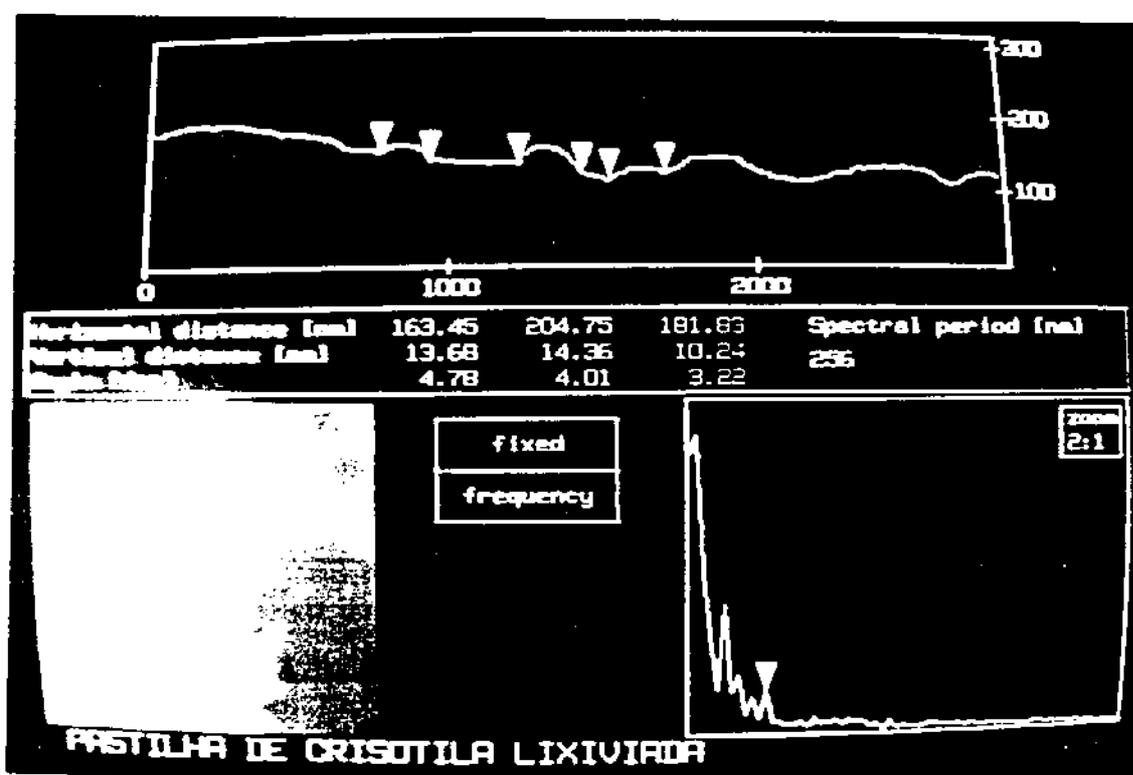
Na fotografia 12 pode ser observada com maior clareza o aspecto fibroso da crisotila lixiviada, em várias porções da imagem, bem como a presença de partículas que não se pode certificar sua natureza fibrosa. Pelas dimensões destas outras partículas, é razoável supor tratar-se de pedaços de fibras ou ainda da extremidade destas. Neste caso, devido a amostra encontrar-se na forma de uma pastilha, as fibrilas não se encontram paralelamente empacotadas como no caso da crisotila natural, possuindo uma orientação aleatória.

Quando a mesma imagem da fotografia 12 foi reproduzida como se o observador estivesse localizado em uma outra posição (fotografia 13), obtivemos uma maior definição do relêvo desta imagem. Nesta outra imagem pode ser constatada também tanto o aparecimento de novas porções fibrosas como a ocultação de outras porções fibrosas que podiam ser observadas na imagem da fotografia 12. Esta imagem reforça ainda mais a sugestão de que as partículas não fibrosas possuem dimensões semelhantes as do diâmetro das partículas fibrosas.



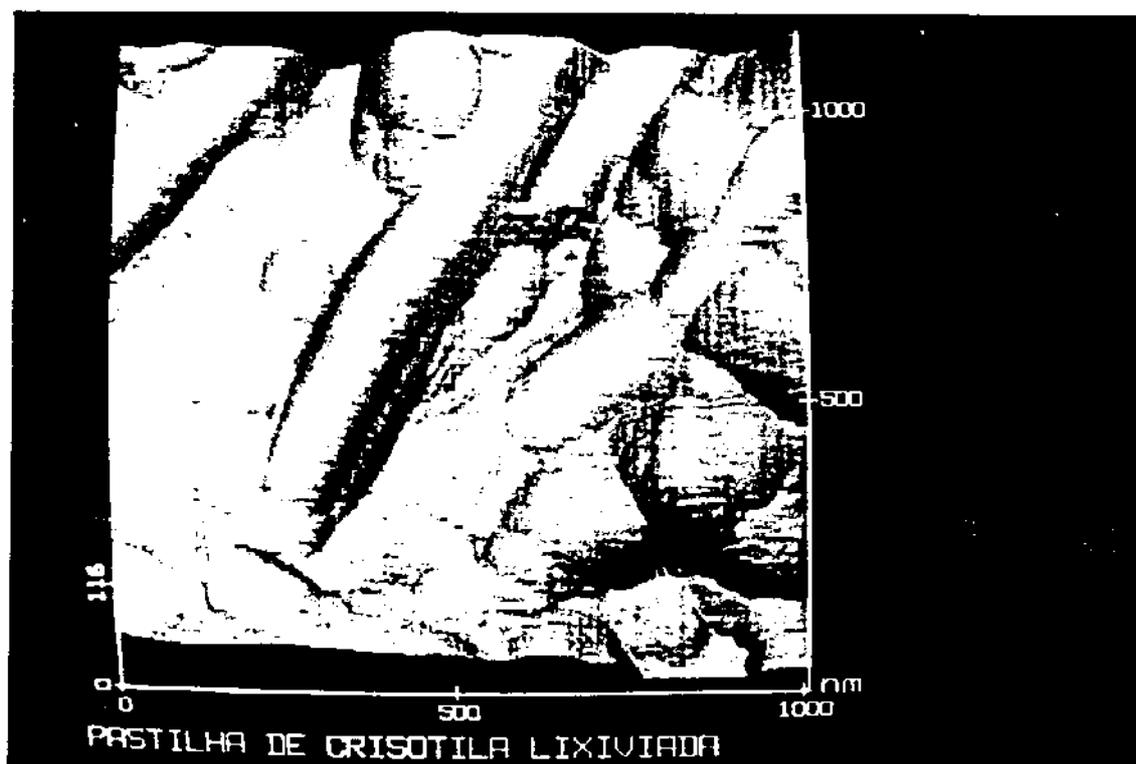
Fotografia 13: Imagem obtida por MFA para uma pastilha de crisotila lixiviada, capturada em dimensões de 2500 x 2500 nm e apresentada em três eixos de coordenadas, de maneira que se possa visualizar tanto na parte inferior como na lateral da imagem, um perfil do seu relêvo. Trata-se da mesma imagem mostrada na fotografia 12, quando observada de um outro ângulo.

Efetuuou-se a medida dos diâmetros das fibras visualizadas nas imagens das fotografias 12 e 13. Para isto foi traçada uma reta sobre a imagem da fotografia 13 de forma que esta corte as fibras transversalmente. Esta aparece no quadro inferior à esquerda da fotografia 14. No quadro superior é apresentado o perfil da superfície cortada por esta reta, sobre a qual se marcou de forma adequada as posições entre os pares de triângulos, que foram posicionados de forma a marcar os diâmetros das fibras cortadas como mostra a fotografia 14. A partir das distâncias entre estas posições seleccionadas, cujos valores obtidos estão contidos na tabela da parte central da fotografia, podemos estimar o diâmetro médio das fibras lixiviadas. Para estas medidas obtivemos um valor médio com seu desvio de 183 ± 17 nm. Considerando os valores encontrados para os diâmetros das fibras naturais, cuja média e desvios obtidos foram de (15 ± 2) nm, ou seja, são em torno de doze vezes menores que o valor encontrado para as fibras lixiviadas.



Fotografia 14: A curva mostrada na parte superior da fotografia refere-se ao perfil da topografia ao longo do corte efetuado pela reta traçada sobre a imagem mostrada no quadro inferior a esquerda. Esta imagem é a mesma da fotografia 13. A tabela localizada no centro da fotografia mostra os valores para as distâncias e ângulos entre os três pares de triângulos posicionados sobre a curva do perfil topográfico, possibilitando a medida dos diâmetros de três das fibrilas mostradas nesta imagem.

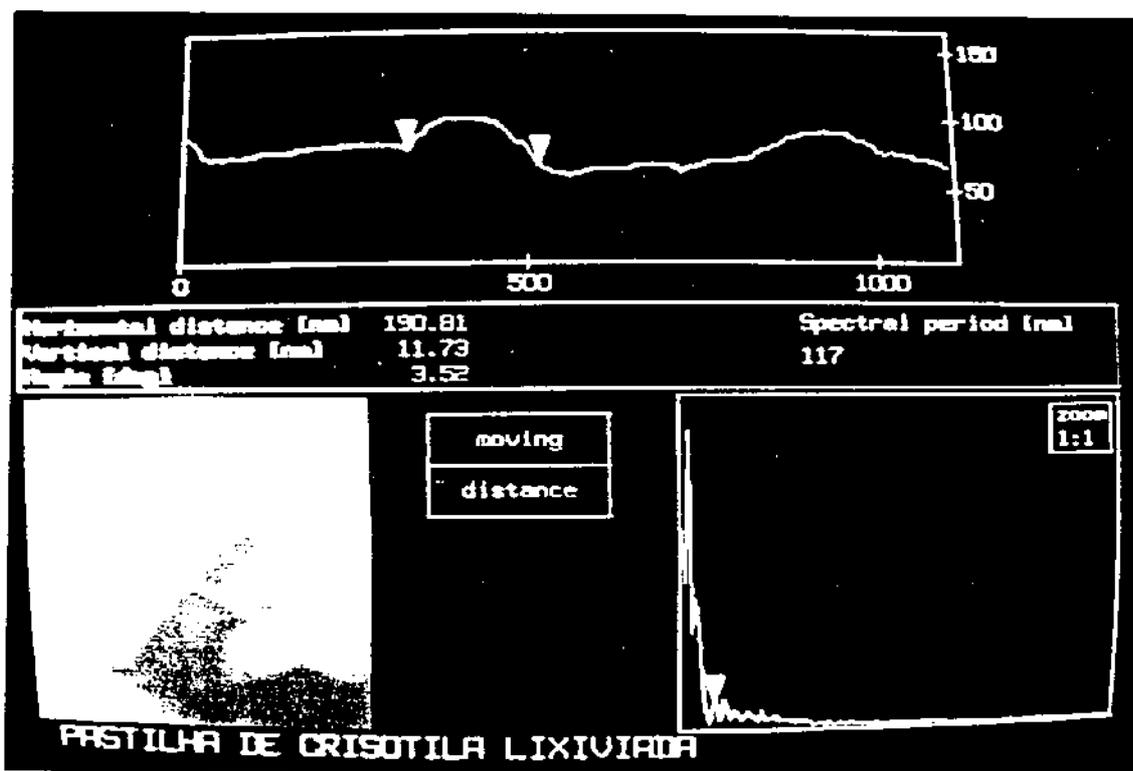
Foi selecionada uma determinada região da imagem mostrada na fotografia 13, e comandada pelo "software" a ponta do sensor foi aproximada, de forma que foi capturada uma nova imagem mais ampliada, nas dimensões de 1000 x 1000 nm, a partir da área selecionada. Esta imagem obtida está apresentada na fotografia 15, na qual se pode observar mais detalhes da superfície do que na fotografia 13. Pode-se inclusive, observar uma certa rugosidade na superfície das fibras. A fibra mais destacada desta imagem apresenta no seu lado inferior direito algo que sugere ser uma possível terminação de lamela.



Fotografia 15: Imagem obtida por MFA para a crisotila lixiviada, de dimensões de 1000 x 1000 nm, destacando uma região selecionada das fotografias 12 e 13, que foi ampliada pela aproximação da ponta do sensor e é apresentada como se fosse vista de cima, em três eixos de coordenadas.

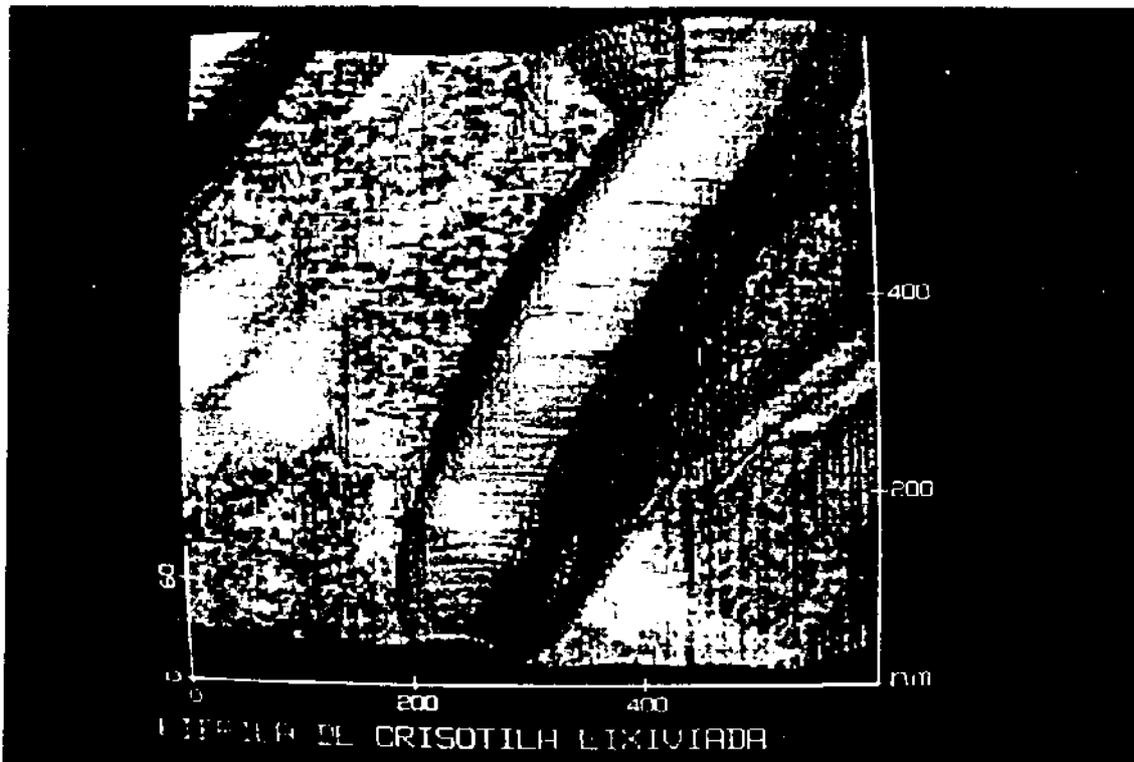
Com o objetivo de se confirmar o valor obtido para o diâmetro das fibras de crisotila lixiviada, foi realizado um corte transversal à fibra mostrada na fotografia 15, para além da medida do diâmetro desta fibra, poder analisar o perfil na porção que se apresenta como

uma possível terminação de lamela. Esta é mostrada na fotografia 16. A curva apresentada na parte superior da fotografia refere-se ao perfil da superfície cortada pela reta que pode ser visualizada no quadro inferior esquerdo. O valor obtido para a distância entre os triângulos mostrados sobre a superfície é de 191 nm, valor este que é bastante coincidente com a média de (183 ± 17) nm encontrada na fotografia 14. É interessante ressaltar que a partir do perfil mostrado no quadro superior da fotografia 16, vemos reforçada a sugestão de uma possível terminação de lamela, no lado direito da fibra que está marcada entre os triângulos.



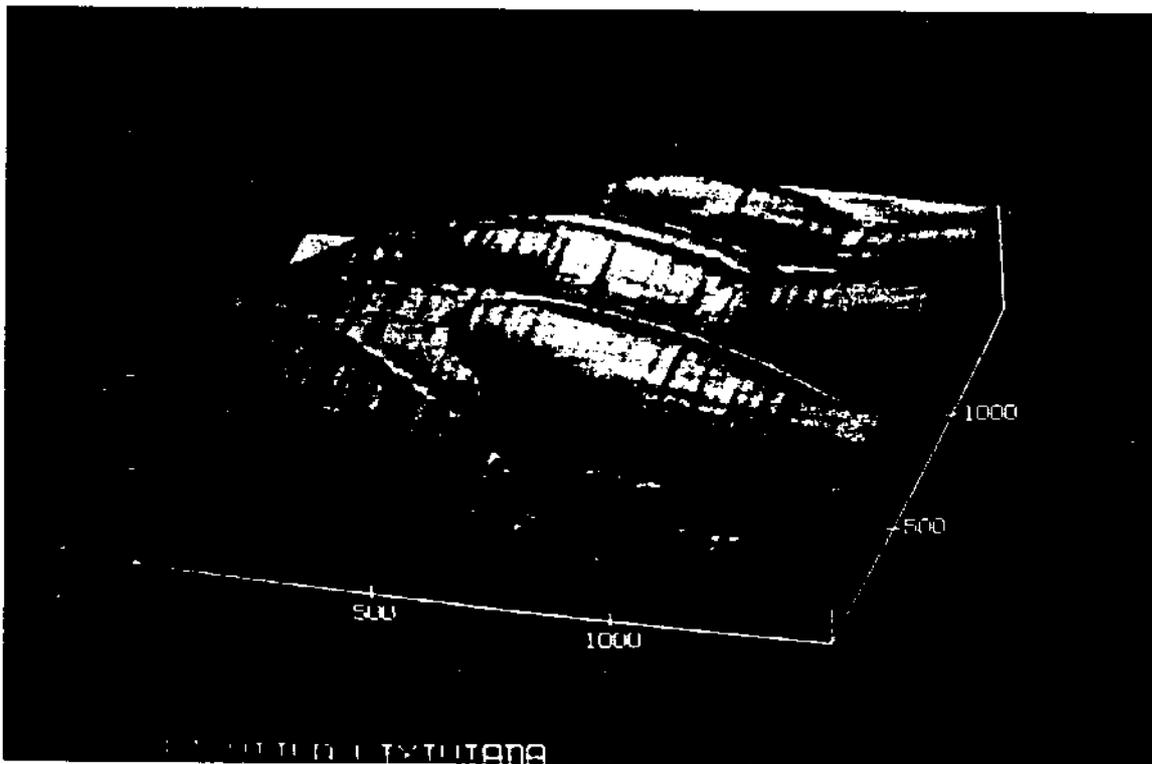
Fotografia 16: A curva mostrada na parte superior da fotografia refere-se ao perfil da topografia ao longo do corte efetuado pela reta traçada sobre a imagem mostrada no quadro inferior a esquerda. Esta imagem é a mesma da fotografia 15. A tabela localizada no centro da fotografia mostra os valores para as distâncias e ângulos entre o par de triângulos posicionados sobre a curva do perfil topográfico, possibilitando a medida do diâmetro da fibrila mostrada nesta imagem.

Com o objetivo de verificar a possível terminação de lamela sugerida pelas imagens mostrada na fotografia 15, foi então selecionada a região da fibra citada para uma maior aproximação da ponta da sonda, resultando na imagem que foi capturada e é mostrada na fotografia 17, com dimensões de 600 x 600 nm. Esta nova imagem confirma a presença de possíveis planos de clivagens também observados na fotografia 15 e que são posicionados transversalmente à orientação das fibras.



Fotografia 17: Imagem obtida por MFA para a crisotila lixiviada, de dimensões de 600 x 600 nm, destacando uma região ampliada da fotografia 15, pela aproximação da ponta do sensor nesta região. Apresentada em três eixos de coordenadas, como se fosse vista de cima.

Tentativas de maior aproximação com a superfície da amostra para uma maior amplificação das imagens resultaram em imagens de pouca nitidez e optou-se então por substituir a ponta do sensor pela de 100 μm . Após substituída a ponta da sonda e repetido todo o procedimento normal de alinhamento da parte óptica e aproximação da amostra, foi capturada a imagem mostrada na fotografia 18, de 1500 x 1500 nm que apresenta um aspecto também fibroso, com orientação preferencial e rugosidade transversal a orientação das fibras como a observada na fotografia 17, mesmo com as fibras posicionadas em uma orientação diferente das mostradas na fotografia 17.



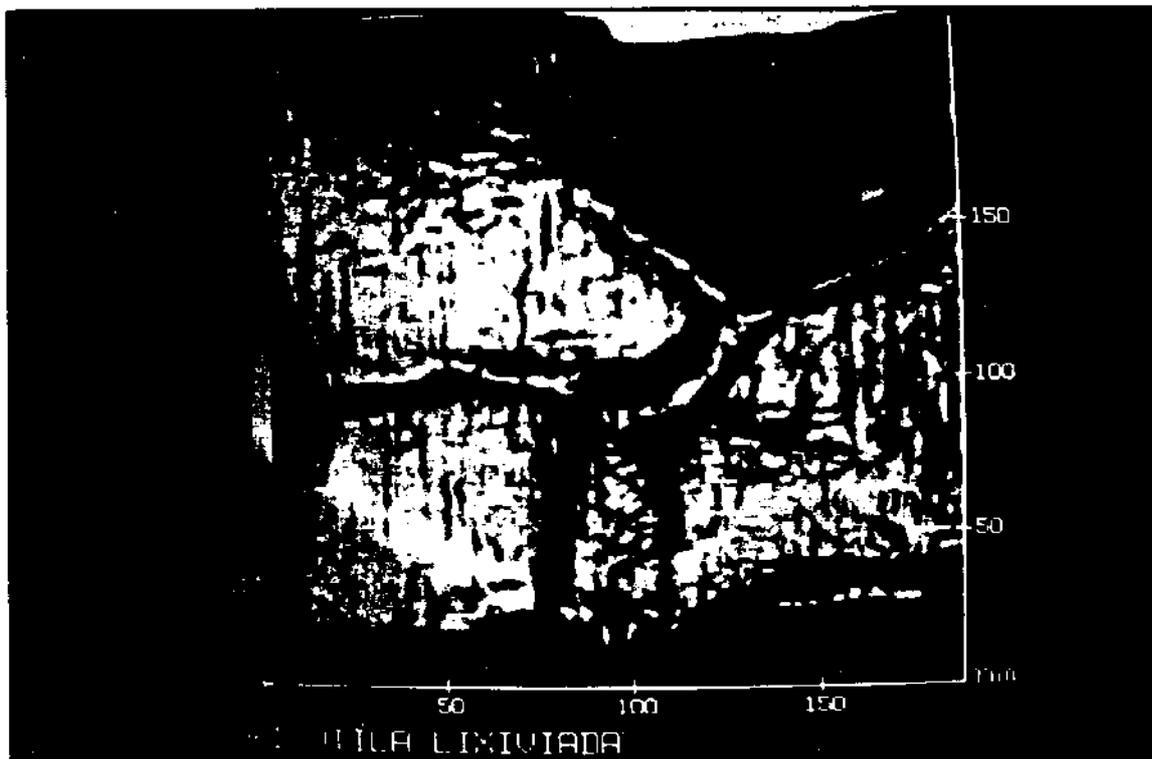
Fotografia 18: Imagem obtida por MFA para a crisotila lixiviada, utilizando a ponta da sonda de 100 μm e apresentada em três eixos de coordenadas, de forma que podemos observar o perfil do relevo na parte frontal e nas laterais, e ainda uma rugosidade no sentido transversal à orientação das fibras.

Aproximando mais a ponta da sonda de forma a conseguir imagens com maior ampliação, a amostra foi varrida em uma outra região e registrou-se a imagem apresentada na fotografia 19 que é mostrada logo abaixo. A imagem obtida com esta ampliação já não apresenta o aspecto fibroso, mas apresenta um relêvo onde não se observa pontas ou quinas abruptas, onde as tendências predominante são as formas arredondadas.



Fotografia 19: Imagem obtida por MFA para a crisotila lixiviada, nas dimensões de 600 x 600 nm, obtida com a ponta do sensor de 100 μm e apresentada em três eixos de coordenadas.

Foi selecionada uma pequena região de 200 x 200 nm situada na porção inferior direita da imagem da fotografia 19 e aproximada a ponta do sensor. Registrou-se uma nova imagem de 200 x 200 nm apresentada na fotografia 20. Esta mostra a existência de canais, neste caso com largura em torno de 30 nm e profundidade menor que 1,7 nm sobre esta superfície. Estes pelas suas dimensões podem ser considerados como microporos. É possível que a rugosidade observada sobre as partes mais altas desta imagem esteja relacionada com a organização a nível atômico desta superfície.



Fotografia 20: Imagem obtida por MFA para a crisotila lixiviada nas dimensões de 200 x 200nm, obtidas com a ponta do sensor de 100 μm e apresentada em três eixos de coordenadas.

Para uma ampliação maior do que a mostrada na fotografia 20 torna-se necessária uma ponta cujo cristal de Si_3N_4 seja de dimensões menores que da utilizada nestes experimentos. As tentativas de maior aproximação da sonda do que a as da imagem capturada na fotografia 20 resultaram em imagens com pouca definição.

4- Discussão

4.1- Crisotila como recheio de colunas cromatográficas

As colunas recheadas com crisotila natural e lixiviada utilizadas neste trabalho mostraram eficiências maiores que 1000 pratos por metro, proporcionando cromatogramas com perfis bastante próximos ao de uma Gaussiana, o que possibilitou tanto a utilização de integradores, bem como a obtenção dos parâmetros cromatográficos necessários aos cálculos destas isotermas, que foram obtidos através do "software" do equipamento utilizado.

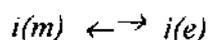
É interessante notar que a eficiência para o benzeno na coluna com a crisotila natural foi maior que a obtida para a coluna com a crisotila lixiviada, a despeito da área superficial específica desta última ser superior. A justificativa mais razoável para esta questão é relacionada ao fato de que a densidade de hidroxilas superficiais na crisotila natural por unidade de área superficial é maior que a da lixiviada, compensando sua menor área superficial, e equilibrando o número de sítios ativos para a retenção. Além disso não foi constatada a existência de microporosidade na superfície da crisotila natural, o que pode significar que todas suas hidroxilas superficiais estejam acessíveis aos adsorbatos estudados, contrariamente à constatação da existência de microporosidade na crisotila lixiviada.

Estes valores de eficiência não credenciam estes materiais como potencialmente utilizáveis para fins de separação cromatográfica, porém acredita-se que fatores como granulometria e técnicas de preenchimento das colunas mais apuradas podem proporcionar colunas com eficiências maiores que as obtidas neste trabalho. De qualquer maneira as colunas obtidas proporcionaram cromatogramas com simetrias próximas da unidade e foram capazes de separar algumas das moléculas-prova testadas, bem como mostraram sensibilidade suficiente para detectar diferenças na afinidade por uma mesma molécula em diferentes temperaturas, proporcionando a obtenção das isotermas de adsorção, a partir das quais se obteve parâmetros termodinâmicos relativos ao processo de adsorção.

Devido ao fato de que tanto a crisotila natural como a lixiviada tratarem-se de fase estacionária polar, observou-se uma maior eficiência para as moléculas-prova de menor polaridade. Outro fator relevante a ser considerado é que a crisotila natural, por possuir superfície externa semelhante ao hidróxido de magnésio, portanto com caráter mais alcalino que a sílica é mais resistente ao ataque por solução sob condições de altos valores de pH. Portanto este material pode ser utilizado alternativamente à sílica para a resolução de soluções que caracteristicamente possuam altos valores de pH, inviabilizando a utilização da sílica como fase estacionária.

4.2-Termodinâmica de Adsorção

Considerando o processo de sorção como sendo uma reação reversível na qual um mol do soluto é transferido da fase móvel para a fase estacionária sob condições isotérmica e isocórica, esta reação pode ser representada por:



onde $i(m)$ representa a quantidade do adsorbato i na fase móvel e $i(e)$ representa a quantidade do adsorbato i na fase estacionária. Este processo está relacionado com a variação molar parcial de energia livre, ΔG_s , da seguinte forma:

$$\Delta G_s = \mu_i(e) - \mu_i(m)$$

onde $\mu_i(e)$ e $\mu_i(m)$ são os potenciais químicos do soluto no adsorvente e na fase móvel respectivamente. Aplicando então o tratamento termodinâmico convencional obtém-se uma expressão do tipo:

$$\Delta G_s = -RT \ln (a''/a')$$

onde a'' e a' são as atividades do adsorbato respectivamente na fase estacionária e móvel, no equilíbrio. No caso de sistemas sólidos, não se representa concentração ou atividade em termos de fração molar. Este tipo de concentração é normalmente representado em termos de número de moles de adsorbato por unidade de massa do adsorvente. Neste trabalho, tanto a concentração do adsorbato na fase estacionária, como na fase móvel, no equilíbrio são bastante pequenas, permitindo a aproximação de que os coeficientes de atividade possam ser considerados iguais a um, e portanto as atividades podem ser consideradas iguais as respectivas concentrações.

Desta maneira considerou-se, a partir das isotermas obtidas que Q_{ads} é a concentração de i na fase estacionária e C_{eq} é a concentração de i na fase móvel, no equilíbrio. Desta maneira, a inclinação das isotermas obtidas podem ser consideradas como a constante de equilíbrio para o processo de adsorção.

Constatou-se que a coluna contendo crisotila lixiviada proporcionou valores maiores desta constante que a coluna de crisotila natural, para um mesmo adsorbato, numa mesma temperatura. Isto significa que a quantidade adsorvida por unidade de massa, nas mesmas condições, foi sempre maior para a crisotila lixiviada, o que está de acordo com o esperado se os sítios adsorvedores forem as hidroxilas superficiais. Este resultado pode ser considerado como consequência da maior quantidade de hidroxilas superficiais por unidade de massa na crisotila lixiviada, devido principalmente a sua área superficial específica ser significativamente maior que a da crisotila natural.

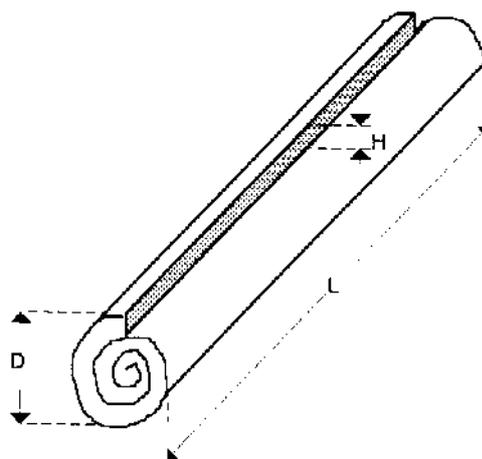
As variações das entalpias de adsorção, obtidas desta forma proporcionaram valores sempre positivos, devido ao fato de que se observou um aumento das quantidades adsorvidas com o aumento da temperatura, em todos os casos. Normalmente esperaríamos

valores negativos para o processo de adsorção, cujos mecanismos esperados como predominantes sejam interações do tipo ácido-base. Estes valores obtidos situaram na faixa entre 50 e 130 kJ/mol. Os valores obtidos para as entalpias de adsorção envolvendo a crisotila lixiviada foram maiores que os obtidos para a crisotila natural, tanto para o tolueno como para o anisol. Para o benzeno foram obtidos valores similares de entalpias para a adsorção sobre os dois adsorventes. É importante notar que a magnitude dos desvios absolutos das variações de entalpia, mostrados na tabela 6, estão relacionados com a linearidade das curvas $\ln(k)$ vs $1/T$, e conseqüentemente com os coeficientes de correlação. Pode ser constatado que os menores desvios obtidos correspondem aos maiores valores para os coeficientes de correlação.

Quanto aos valores obtidos para as entalpias de adsorção (tabela 6), estes mostraram que estes processos envolveram energias maiores que as atribuídas a processos de adsorção física, os quais são normalmente menores que 40 kJ/mol. A constatação de que as quantidades adsorvidas aumentaram com o aumento da temperatura, para todos os sistemas avaliados, reforça a hipótese de que estes processos sejam de natureza química. Resultados semelhantes para o sistema crisotila-benzeno foram também reportados por Gorski e Stettler⁹⁷ a partir de isotermas obtidas por BET.

Para efeito de comparação, os únicos valores disponíveis na literatura são para a entalpia de adsorção do benzeno sobre a crisotila natural de origem canadense, calculado a partir de isotermas de adsorção obtidas por cromatografia gasosa, resultando no valor de (58 ± 1) kJ/mol, e para o tolueno também sobre a crisotila canadense, onde o valor obtido foi de (70 ± 2) kJ/mol, valores estes bastante coincidentes com os resultados obtidos neste trabalho para a adsorção destas moléculas sobre a crisotila de origem brasileira.

Apoiados nas observações das imagens obtidas pela microscopia de força atômica, nas quais a crisotila natural mostrou ser constituída por fibrilas de natureza cilíndrica, compostas por uma lamela enrolada, similares a da ilustração apresentada na figura abaixo, serão feitas algumas considerações geométricas na tentativa de justificar os resultados obtidos.



Na fibrila representada na figura acima pode ser considerada a existência de três tipos distintos de superfície, que serão descritas da seguinte forma. Um primeiro tipo é aparentemente o que envolve a maior porção da área superficial geométrica da figura, refere-se a porção recoberta pelas hidroxilas, situada ao longo da parede da lamela octaédrica externa de brucita, que na figura é representada pela superfície do cilindro propriamente dita. Outro tipo é mostrado na porção hachureada da figura, e representa a terminação da lamela ao longo da fibrila. As observações efetuadas por MFA, nas fotografias 8 e 10, nas páginas 73 e 75 respectivamente, mostraram que estas terminações de lamelas nas amostras analisadas são similares à representada na figura acima. Outras possibilidades para estas terminações foram mencionadas na introdução deste trabalho. Um terceiro tipo de superfície a ser considerado refere-se as duas extremidades da fibrila. Estas são constituídas também por terminações de lamela, porém no sentido transversal das descritas no caso anterior. Para efeito dos cálculos das áreas geométricas, estas extremidades foram consideradas como sendo circulares, possuindo como raio um valor igual a metade do diâmetro medido a partir de MFA, para a crisotila natural. Estas extremidades foram consideradas como sendo um círculo preenchido e não com uma porção oca no seu centro, como consequência do fato descrito por Souza Santos ⁵⁶, onde o interior das fibrilas de crisotila natural da jazida de Uruaçu mostraram-se preenchidas com um material de mesma composição das fibras, porém de natureza amorfa. Esta conclusão foi obtida a partir de medidas da densidade do material.

A partir da análise do modelo geométrico descrito acima, consideraremos então dois tipos distintos de superfícies, a superfície sobre a parede externa da lamela e as referentes as terminações destas. Estes dois tipos de superfícies contêm sítios para a adsorção que são distintos entre si, sendo que os mesmos estão ilustrados na figura 4, página 9, na introdução deste trabalho.

Numa tentativa de estimar o percentual da área superficial ocupada por cada um destes tipos de superfícies, foram realizados cálculos geométricos baseados nos valores medidos por MFA para o diâmetro D e a espessura de uma lamela H , onde foram considerados três casos:

1. **Caso médio:** nestes cálculos foi utilizado o valor médio obtido para D (150 \AA), aplicado a uma fibrila como a da figura acima, e para o valor de L foi adotado um valor arbitrário de 1 mm .
2. **Caso mínimo:** neste caso utilizou-se o menor valor medido por MFA para D (120 \AA) e foi considerado que a terminação das lamelas se deu como na figura acima, porém expondo três lamelas simultâneas. Para o valor de L utilizou-se o valor arbitrário de 1 mm .
3. **Caso Extremo:** utilizou o menor valor obtido para D (120 \AA) e foi considerado que a terminação das lamelas se deu expondo três lamelas simultâneas. Para o valor de L utilizou-se o valor arbitrário de 1μ .

Na tabela seguinte temos os resultados obtidos para as porcentagens da área superficial geométrica que são constituídas pelo tipo de superfície representada pela parede externa da lamela, a qual é totalmente recoberta por sítios OH.

Caso	% Hidroxilada
Médio	98,54
Mínimo	94,72
Extremo	94,19

Os valores obtidos refletem que mesmo num caso mais extremo, a área recoberta pelos sítios OH ocupa um percentual superior a 94% da superfície total da fibrila, permitindo inclusive considerarmos que este tipo de sítio superficial por ser o principal constituinte desta superfície, possui então grande importância nos fenômenos relacionados adsorção ou adesão sobre a superfície deste material.

Uma característica bastante marcante nas imagens da fibrilas de crisotila natural é a de que observou-se que estas apresentaram uma superfície bastante regular, com poucos defeitos de cristalização, o que permite que as aproximações feitas considerando sua forma geométrica, com dimensões similares aos valores medidos nestas imagens possam ser efetivamente utilizadas como modelo para estimativas relacionadas aos sítios adsorvedores desta superfície. Já no caso da crisotila lixiviada a constatação da existência de microporosidade e irregularidades na superfície limita a aplicação de modelos geométricos para estimativas similares. Entretanto com as pontas comerciais utilizadas no microscópio de força atômica não se conseguiu imagens com resolução a nível atômico, de forma a se confirmar os valores utilizados como dados estruturais e que foram obtidos a partir de parâmetros cristalográficos.

4.3- Forças de Interação entre a Crisotila e as Moléculas Estudadas

É um fato bastante conhecido o de que as hidroxilas existentes sobre as superfícies sólidas normalmente sofrem perturbações quando ocorre adsorção sobre estas superfícies. Os deslocamentos observados nas absorções das frequências relativas ao estiramento das ligações OH, no infravermelho, bem como o alargamento ou variações nas intensidades destas bandas podem se constituir em evidências de que algum tipo de interação ocorreu entre estes sítios OH e o material adsorvido. Frequentemente estas interações são atribuídas as ligações de hidrogênio entre um adsorbato e estas hidroxilas superficiais. Vários exemplos foram descritos por Little ⁹⁴. Num estudo detalhado sobre o assunto, realizado por Cusumano e Low ³², foram analisados os resultados para a adsorção de uma série de benzenos substituídos (doze) sobre superfícies hidroxiladas. Numa tentativa de explicar seus

resultados para todos os adsorbatos testados, várias teorias foram aplicadas e foram analisados seus resultados.

A aplicação da teoria clássica, que visou correlacionar o deslocamento da frequência de estiramento da ligação OH ($\Delta\nu_{OH}$) com os momentos de dipolo dos adsorbatos, não mostrou boa correlação. Esta foi considerada por Cusumano e Low como inadequada para explicar todos os sistemas testados e isto deveu-se principalmente ao fato de que na teoria das interações entre dipolos, as forças de dispersão foram consideradas como o principal mecanismo para a formação de uma ligação química, sendo desprezados efeitos como os de deslocalização dos elétrons, os quais são extremamente importantes nos sistemas em que envolvem um anel aromático com elétrons π .

Correlação envolvendo a constante dielétrica do meio com $\Delta\nu_{OH}$, como sugerido pela teoria de Kirkwood-Bauer-Magat ⁹⁵, também mostrou-se inadequada, obtendo-se baixos coeficientes de correlação para os vários adsorbatos testados.

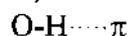
Outra tentativa de correlação utilizou a equação de Hammet ⁹⁶, onde σ é uma constante que reflete a capacidade do grupo substituinte no anel aromático de alterar a densidade dos elétrons π no anel ao qual está ligado. Neste caso, observou-se que a curva que relaciona $\Delta\nu_{OH}$ com a constante de Hammett, σ , dividiu os pontos representando os adsorbatos testados em dois grupos. Um destes grupos continha todos os adsorbatos nos quais estes substituintes continham um hétero-átomo, N ou O, indicando que a interação (ligação química) nestes casos deve ter ocorrido também através deste hétero-átomo. O outro grupo continha os outros adsorbatos com os demais substituintes (alquil e halogenados), os quais não favorecem a formação de ligação através destes substituintes. Nestes últimos, a interação se deu somente através dos elétrons π do anel aromático segundo concluiu Cusumano. Dentro de um mesmo grupo ficou claro que quanto maior (mais positiva) a constante σ , ou seja, menor o poder de doar de elétrons do substituinte ao sistema π , menor é a energia para a interação, quando estas foram consideradas pelos valores de $\Delta\nu_{OH}$.

A partir destes resultados, foi sugerido que somente um modelo que envolva também a formação de complexos de transferência de carga justifica os mecanismos envolvidos nestes tipos de interação.

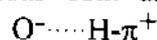
Se assumirmos, apoiados nos resultados dos experimentos de Cusumano relatados acima, que uma interação é estabelecida entre os orbitais π do anel aromático do adsorbato e as hidroxilas da superfície sólida, a função de onda para o estado fundamental da molécula resultante desta adsorção pode ser dada por:

$$\psi_c = a\psi_0 + b\psi_1 \quad (30)$$

onde ψ_0 e ψ_1 são as funções de onda associadas com as respectivas estruturas de ressonância,



I



II

ψ_0 e ψ_1 respectivamente referem-se as funções de onda não-ligante e dativa, da teoria de Mulliken²⁸. O primeiro termo da equação 30 corresponde as forças que são usualmente consideradas, ou seja, de dispersão e eletrostáticas, bem como as energias de repulsão. A característica nova deste equacionamento para o complexo adsorvido, ψ_c , é o segundo termo da equação que representa as contribuições devido a formação de um complexo de transferência de cargas. O termo $b\psi_1$ indica que um elétron proveniente de um orbital não-ligante Φ_D (orbital π do anel aromático) interagiu com um de um orbital acceptor Φ_A (do grupo OH superficial) estabelecendo uma ligação covalente fraca. Este tipo de interpretação foi também reforçada pela constatação de variações de intensidade da banda de absorção relativa ao estiramento da ligação OH (\sim absorbância), em relação à quantidade de adsorbato interagindo com estes sítios.

Interpretando os resultados obtidos através da aplicação de um modelo que envolve também a formação de complexos de transferência de carga, teríamos para o caso do anisol, assim como foi descrito por Cusumano, que as interações resultantes deste adsorbato com superfícies hidroxiladas podem se dar por duas ligações químicas de natureza diferente. Uma se daria através do oxigênio do grupo metoxi do anisol, e a outra através dos elétrons π do anel aromático, proporcionando uma interação total resultante mais intensa do que para os outros adsorbatos que foram estudados. No caso do tolueno, o grupo substituinte no anel é o grupo metila, que é reconhecidamente um grupo doador de elétrons para o sistema π . Isto proporcionaria um aumento na densidade de elétrons no sistema π e conseqüentemente favoreceria uma interação do tipo transferência de carga, que seria mais intensa do que a verificada para com o benzeno. Nos casos que envolvem a crisotila natural os valores das entalpias obtidos experimentalmente estão de acordo com esta interpretação. Entretanto estes resultados não permitem análises conclusivas em função da proximidade entre os valores obtidos, onde as grandezas dos desvios não permitem uma distinção completas dos valores. Para os casos envolvendo a crisotila lixiviada podemos notar que as entalpias obtidas tanto para o anisol como para o tolueno são maiores que para o benzeno, porém neste caso os desvios relativos são de tal ordem que não se pode fazer distinção total entre os valores obtidos.

Fato interessante a ser notado é que quando comparamos as interações para um mesmo adsorbato com os dois adsorventes testados, os resultados obtidos para a crisotila lixiviada envolveram entalpias maiores que as para com a crisotila natural, exceto no caso do benzeno, para o qual obteve-se valores da mesma ordem, muito embora o valor obtido para a crisotila lixiviada apresentou um desvio relativo bastante grande. Estes fatos podem estar relacionados com a maior acidez dos sítios OH existentes na crisotila lixiviada, que como consequência teria na forma de ressonância representada pela estrutura de ressonância II mostrada acima, no caso da crisotila lixiviada seria mais importante que no caso da crisotila natural, proporcionando que estas interações envolvam maiores energias, quando comparadas para um mesmo adsorbato, no caso em que estes sítios sejam de menor acidez, como para a crisotila natural.

Outro fator seria o maior número de sítios OH existentes na crisotila lixiviada do que na natural por unidade de massa, uma vez que a área superficial específica obtida para a crisotila lixiviada foi muito maior que para a natural, muito embora a densidade dos sítios OH por unidade de área desta seja em torno de três vezes menor. Porém como todos os dados foram obtidos para baixas frações de recobrimento este fator não deve ter grande relevância. Os únicos dados disponíveis em literatura, para fins de comparação, foram obtidos por Menard ⁷⁸ e foram calculados a partir de isotermas de adsorção obtidas por cromatografia gasosa, numa faixa de temperaturas próxima a 210°C. Os valores das entalpias obtidas por este autor para o benzeno e tolueno, sobre crisotila natural canadense, foi de (58±1) e (70±2) kJ/mol respectivamente. Estes valores são bastante coincidentes com valores aqui obtidos, a despeito das diferentes faixas de temperaturas nas quais os experimentos foram realizados. Dados publicados para a adsorção de dióxido de enxofre também a baixas frações de recobrimento ⁹³ sobre crisotilas Canadense e da Califórnia mostraram valores de entalpias de tal magnitude que só puderam ser justificados mediante a formação de três a quatro ligações de hidrogênio por molécula de adsorbato.

Quando as quantidades adsorvidas por unidade de massa de adsorvente foram recalculadas neste trabalho como sendo por unidade de área superficial do adsorvente, onde a transformação foi efetuada através da equação 29, página 58, onde foram utilizados como fatores de transformação as áreas superficiais específicas obtidas por BET dos adsorventes estudados, as isotermas construídas nestas unidades foram tratadas segundo o modelo de adsorção de Gibbs. Obtidas na sua porção de baixas frações de recobrimento, estas isotermas são também lineares.

Como forma de avaliar se os experimentos foram realmente realizados para baixas frações de recobrimento, calculou-se também um outro parâmetro, ao qual chamou-se de porcentagem de sítios ocupados. Para tal cálculo, considerou-se que o número de sítios ocupados pode ser dado pelo número de moléculas adsorvidas por unidade de área superficial específica, e o número do total de sítios disponíveis dado pela quantidade de sítios superficiais por unidade de área superficial específica (σ_{OH}). Estes foram obtidos a partir de parâmetros estruturais no caso da crisotila natural, e de dados reportados em literatura para a sílica-gel, no caso da crisotila lixiviada. Em todos os sistemas avaliados as porcentagens de sítios ocupados foram sempre inferiores a 10⁻³ % na faixa estudada. Outro fato bastante relevante é que devido a crisotila natural possuir maior cristalinidade, possui também uma densidade de sítios OH em torno de três vezes maior que a densidade destes para a crisotila lixiviada. Por outro lado a crisotila lixiviada possui uma área superficial BET aproximadamente vinte vezes maior que a da natural. Consequentemente a crisotila lixiviada deveria possuir uma menor porcentagem de ocupação destes sítios para um mesmo adsorbato, numa mesma faixa de concentração na solução em equilíbrio.

Este fato pode ser analisado pelos valores obtidos para as constantes de Henry, similares as constantes de equilíbrio já discutidas, porém neste caso dadas por unidade de área superficial e não por unidade de massa. Estas são mostradas na tabela 7, página 60, são dadas em unidades de cm³/m², e foram calculadas como sendo os coeficientes angulares das retas que representam as isotermas de adsorção de Gibbs (figuras 26 a 31). Estas refletem a afinidade para com o adsorbato por unidade de área da superfície adsorvente. Os valores

obtidos para as constantes de Henry foram maiores para a crisotila natural do que para a crisotila lixiviada, quando comparadas para um mesmo adsorbato, numa mesma temperatura, de forma inversa a observada nas constantes de equilíbrio obtidas por unidade de massa e já foram discutidas. Se tomarmos como exemplo o caso do benzeno, as razões entre as constantes de Henry obtidas nas três temperaturas estudadas para a crisotila natural e lixiviada dão valores próximos entre si e aponta que a crisotila natural tem uma afinidade por unidade de área superficial ($4,7 \pm 0,2$) vezes maior que a da lixiviada para a adsorção do benzeno, ou seja, valor um pouco maior que a razão dada entre as densidades de sítios OH totais dadas por dados estruturais entre estas, que é em torno de três.

Uma observação importante a ser feita a respeito deste fato é que em todo o equacionamento para as isotermas de Gibbs leva-se em consideração que as áreas superficiais dos adsorventes são dadas pelos valores obtidos por BET para a adsorção de N_2 . O alto valor obtido para a área superficial da crisotila lixiviada, e que contrasta com as observações geométricas das fotografias obtidas por microscopia de força atômica, nas quais a crisotila lixiviada mostrou ser constituída por partículas também de natureza fibrosa, com diâmetros médios maiores do que os observados para as fibras naturais. Consequentemente a partir de uma análise apenas geométrica estas deveriam possuir áreas superficiais menores que para a natural. Entretanto o fato da crisotila lixiviada possuir áreas superficiais muito maiores que as obtidas para a natural, pode ser de certa forma justificado pela existência de microporosidade na crisotila lixiviada, como foi constatado pela microscopia de força atômica na fotografia 20, página 85. Muitos dos microporos acessíveis as moléculas de N_2 nos dados obtidos por BET, podem não ser para moléculas maiores, impedindo as interações destas moléculas com possíveis sítios que se encontrem no interior destes microporos. Esta situação não foi observada para a crisotila natural, que mostrou uma superfície mais regular e com menor rugosidade que para a crisotila lixiviada.

4.4- FTIR dos Sítios OH da Superfície da Crisotila Natural

Nos experimentos realizados através da espectroscopia no infravermelho, o principal objetivo foi avaliar se durante o processo de adsorção ocorreram alterações nas bandas de absorção, principalmente nas relativas ao estiramento das ligações OH, o que indicaria que estes sítios estariam efetivamente participando deste processo. Devem ser feitas algumas ressalvas para as análises quantitativas através desta técnica, uma vez que utilizando uma pastilha de KBr/crisotila prensada e imersa numa mistura miscível de líquidos, não poderíamos esperar que todos os centros OH fossem acessíveis aos adsorbatos, devido principalmente às dificuldades de difusão do reagente líquido no meio sólido em que a crisotila está inserida.

No entanto a constatação experimental de que houveram variações nas absorbâncias em 3690 cm^{-1} , frequência atribuída ao estiramento das ligações OH da superfície externa da crisotila natural quando livres, com o surgimento de duas novas bandas de adsorção em

3624 e 3550 cm^{-1} , não só reforça a expectativa de que os sítios OH participaram efetivamente deste processo, mas também é concordante com os resultados de estudos realizados para a adsorção do anisol sobre a superfície da sílica gel^{31,35}, onde os resultados obtidos sugeriram que a interação entre as hidroxilas superficiais e o anisol se dá por dois mecanismos simultâneos. Também foram observadas alterações nos espectros semelhantes às reportadas neste trabalho, nos resultados obtidos por Rochester³⁴ para a adsorção do anisol sobre a sílica gel; os valores obtidos para os dois deslocamentos da frequência de estiramento OH perturbados em relação à frequência deste quando livre foram de 85 e 280 cm^{-1} respectivamente, enquanto que os valores obtidos neste trabalho para a crisotila natural e o anisol foram de 66 e 140 cm^{-1} .

Na literatura existem trabalhos³⁰ que têm atribuído que os valores para os deslocamentos médios das frequências de estiramento das ligações OH quando perturbadas por uma molécula doadora de elétrons, são linearmente correlacionados com a energia da interação ($\Delta H \sim \Delta v_{OH}$). Aplicando este conceito aos resultados obtidos, e utilizando como valores para a crisotila lixiviada os deslocamentos obtidos por Rochester para a sílica gel e o anisol, obtendo um deslocamento total igual a soma dos valores das duas perturbações $280+85=365 \text{ cm}^{-1}$, enquanto para a crisotila natural obtivemos um deslocamento total igual a $140+66=206 \text{ cm}^{-1}$. Quando comparamos a razão entre estes valores e a razão dos valores experimentais obtidos para as entalpias de adsorção, conforme é mostrado na equação abaixo

$$\frac{(\Delta v_{OH})_{tot} \text{ lixiviada}}{(\Delta v_{OH})_{tot} \text{ natural}} \approx \frac{\Delta H_{exp} \text{ lixiviada}}{\Delta H_{exp} \text{ natural}}$$

encontramos os valores de 1,8 e 1,6 para as razões acima, indicando a existência de boa concordância entre os dados, apesar das aproximações consideradas para se fazer estas comparações.

Os tratamentos matemáticos a que foram submetidos os espectros originais, ou seja, suas normalizações e posterior deconvoluções, permitiram uma melhor visualização da tendência que foi demonstrada pela curva apresentada na figura 34, página 65, onde as absorvâncias para as duas frequências relativas ao estiramento das ligações OH quando perturbadas aumentaram linearmente com a diminuição da absorvância na frequência relativa ao estiramento da ligação OH quando livre. As duas novas bandas que surgiram devido a presença do adsorbato, aumentaram suas intensidades relativas, com a simultânea diminuição da intensidade relativa da banda atribuída aos OH livres da superfície externa, quando estas intensidades foram dadas pelas razões de absorvâncias, como as apresentadas na tabela 9, página 65. Para a realização destas comparações, utilizou-se como referência as absorvâncias da banda existente em 3650 cm^{-1} , a qual foi atribuída ao estiramento das ligações OH das camadas mais internas da superfície da crisotila, e que foram consideradas como referência por não serem acessíveis as moléculas de adsorbato.

De acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho para a adsorção de aromáticos substituídos em meio orgânico, podemos considerar que de uma maneira geral os mesmos tipos mecanismos estão envolvidos tanto na adsorção sobre a crisotila

natural como sobre a lixiviada, e em ambos os casos os sítios superficiais OH são os principais responsáveis por estes processos.

O fato de que as hidroxilas superficiais são as principais responsáveis pelas propriedades superficiais é também consistente com as propriedades deste material quando em meio aquoso. A compreensão das propriedades físico-químicas destas superfícies minerais, como foi visto, está intimamente relacionada ao estudo das suas propriedades ácido-base.

A acidez de uma superfície sólida é usualmente caracterizada pelo seu ponto de carga zero, pcz, que corresponde ao pH no qual este sólido, quando imerso em um dado solvente possui carga líquida igual a zero, ou seja, possui concentrações superficiais iguais tanto de espécies com cargas positivas como negativas.

Para o caso da crisotila natural, sua superfície externa poderia ser considerada similar ao óxido de magnésio hidratado e no caso da lixiviada esta seria constituída pelo óxido de silício, cujos valores dos pontos de carga zero para os seus respectivos óxidos puros estariam em torno de 10,5 e 3,0 respectivamente. Esta é justamente a faixa de pHs entre as quais os experimentos de Martinez e Zucker ⁹⁹ mostraram que a crisotila possui um potencial zeta, ou densidade de carga superficial positiva. Desta maneira podemos comparar a acidez das crisotilas natural e lixiviada respectivamente com os hidróxido de magnésio e sílica, assim como suas propriedades de adsorção, uma vez que estas estão intimamente relacionadas tanto com a acidez da superfície adsorvente como com a densidade destes sítios por unidade de área superficial, que como foi visto, é intimamente relacionada ao grau de cristalinidade do material.

5- Conclusões

Quanto a utilização das crisotilas lixiviadas e natural como recheio para colunas cromatográficas, podemos dizer que ambos materiais são promissores para tal finalidade, uma vez que proporcionaram cromatogramas com perfis próximos a de gaussianas, muito embora suas eficiências, dadas em número de pratos teóricos por metro, não as credenciem para utilização com a finalidade de separação de misturas complexas. Acredita-se que a separação das partículas de dimensões menores e a busca de uma menor dispersão de tamanhos, além de melhores condições para o empacotamento das colunas podem proporcionar colunas com desempenho melhores do que as obtidas neste trabalho.

Entretanto os parâmetros obtidos a partir da técnica cromatográfica com estas colunas permitiram o cálculo de isothermas de adsorção, além destas mostrarem sensibilidade às variações com a temperatura, permitindo a obtenção de entalpias de adsorção, as quais proporcionaram constatar que os processos para os sistemas estudados envolveram energias de tal magnitude que para sua justificativa foram propostas a formação de ligações químicas entre adsorbato e o adsorvente.

Estes resultados para as entalpias de adsorção permitiram inferir sobre os sítios superficiais envolvidos, e são consistentes com os mecanismos propostos, onde a capacidade de induzir ou retirar elétrons π do anel aromático por parte dos substituintes, bem como a possibilidade de formação de uma ligação química através do hétero átomo deste substituinte, estão relacionados com a entalpia de adsorção do sistema.

Ainda com relação a adsorção, os dados obtidos permitiram concluir que a crisotila natural é um melhor adsorvente por unidade de área superficial do que a crisotila lixiviada, e quando estes dados foram comparados por unidade de massa de adsorvente, temos que a crisotila lixiviada foi um melhor adsorvente que a crisotila natural.

Os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho permitiram concluir que os sítios OH superficiais participaram efetivamente nos processos de adsorção, e no caso do anisol, mostrou que este foi adsorvido por dois mecanismos simultâneos. Mostrou ainda que os deslocamentos totais das frequências de absorção relativas ao estiramento das ligações OH ($\Delta\nu_{OH}$), foram proporcionais as variações de entalpias obtidas experimentalmente para os sistemas que envolveram o anisol, tanto com a crisotila lixiviada como com a natural.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica para a crisotila natural mostraram ser estas constituídas por fibrilas resultantes do enrolamento de lamelas, cujas terminações destas se deram principalmente ao longo do comprimento da fibra. Esta técnica proporcionou medidas precisas tanto do diâmetro médio destas fibrilas, como da espessura da lamela que as constitui.

As imagens obtidas para a crisotila lixiviada mostraram ser estas também de natureza fibrosa, porém com um diâmetro médio superior ao da crisotila natural, mostrou ainda a existência de microporosidade na superfície destas, o que permitiu justificar o grande valor obtido para a área superficial específica por BET, em desacordo com os dados geométricos para estas fibras.

6. Bibliografia

- 1- Sandy L.; "High Performance Liquid Chromatography", John Wiley & Sons, London (1990).
- 2- Sewell P.A. e Clarke B.; "Chromatographic Separations", John Wiley & Sons, London (1987).
- 3- Nawrocki J.; "Silica Surface Controversies, Strong Adsorption Sites, their Blockage and Removal. Part I", *Chromatographia*, **31**, (3/4) 177 (1991).
- 4- Nawrocki J.; "Silica Surface Controversies, Strong Adsorption Sites, their Blockage and Removal. Part II", *Chromatographia*, **31**, (3/4) 193 (1991).
- 5- Bolis V., Fubini B., Marchese L., Martra G. e Costa D.; "Hydrophilic and Hydrophobic Sites on Dehydrated Crystalline and Amorphous Silicas", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **87**(3), 497 (1991).
- 6- Zhuravlev, L.T.; "Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas", *Langmuir*, **3**, 316 (1987).
- 7- Kondo S., Yamauchi H., Kajiyama Y. e Ishikawa T.; "Physical and Chemical Properties of Inactive Surface Hydrogen-bonded Hydroxyl Groups", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions 1*, **80**, 2033 (1984).
- 8- Ghiotti G., Garrone E., Morterra C. e Boccuzzi F.; "Infrared Study of Low Temperature Adsorption. 1- CO on Aerosil. An Interpretation of Hydrated Silica Spectrum", *The Journal of Physical Chemistry*, **83**, 2863 (1979).
- 9- Hair M.L. e Hertl W.; "Adsorption on Hydroxylated Silica Surfaces", *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, 4269 (1969).
- 10- Miller M.L., Linton R.W., Maciel G.E., Hawkins B.L.; "Characterization of Silanol Reactivity and Acidity on Octadecyl-bonded Chromatographic Supports by ²⁹Si Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Surface Titration", *Journal of Chromatography*, **319**, 9 (1985).
- 11- Zhuravlev L.T., Kiselev A.V., Naidina V.P. e Polyakov A.L.; "Determination of the Surface and Internal Structural Water in Silica Gel by Deuterium Exchange With Mass Spectrometric Analysis", *Russian Journal of Physical Chemistry*, **37**, 1216 (1963).
- 12- Schomburg G., Deege A., Köhler J. e Bien-Vogelsang U.; "Immobilization of Stationary Liquids in Reversed and Normal-Phase Liquid Chromatography. Production and Testing of

- Materials for Bonded -Phase Chromatography", *Journal of Chromatography*, **282**, 27 (1983).
- 13- Sears G.W.; "Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide", *Analytical Chemistry*, **30**, 1981 (1956).
- 14-Unger K.K., "Porous Silica"; Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 15-Scott R.P.W.; *Journal of Chromatography Science*, **18**, 297, 1980.
- 16-Engelhardt H. e Muller H.; *Journal of Chromatography*, **219**, 395, 1981.
- 17-Majors R.E.; *Journal of Chromatography Science*, **18**, 488, 1980.
- 18-Engelhardt H. and Elgass H. in C. Horvath (Ed.); "High-Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives", Academic Press, NY, vol.2, p.57.
- 19- Che M.; "Characterization and Reactivity of Oxides Surfaces", Che M. e Bond G.C. Editores, *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1985).
- 20- Che M., Naccache C. e Imelik B.; "Electron Spin Resonance Studies on Titanium Dioxide and Magnesium Oxide.- Electron Donor Properties", *Journal of Catalysis*, **24**, 328 (1972).
- 21- Tench A.J. e Nelson R.L.; "Paramagnetic Defects Associated with Hydrogen Adsorbed on the Surfaces of Magnesium and Calcium Oxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 364 (1968).
- 22- Smith D.R. e Tench A.J.; "Reactions of Alcohols Adsorbed on MgO. Part I. Heterogeneous Reactions with Hydrogen Atoms and Trapped Electrons at Room Temperature: a New Technique in Surface Chemistry", *Canadian Journal of Chemistry*, **47**, 1381 (1969).
- 23- Henderson B. e Sibley W.A.; "Studies of OH- and OD- Ions in Magnesium Oxide. I. Distribution and Annealing of Hydroxyl and Deuteriohydroxyl Ions", *The Journal of Chemical Physics*, **55**(3), 1276 (1971).
- 24- Knözinger E., Jacob K.H. e Hofmann P.; "Adsorption of Hydrogen on Highly Dispersed MgO", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **89**(7), 1101 (1993).
- 25- Faure M., Fraissard J. e Imelik B.; "Étude des Propriétés Superficielles de L'Oxyde de Magnésium. I.- Eau de Constitution"; *Bulletin de La Société Chimique de France*, **7**, 2287 (1967).
- 26- Anderson P.J., Horlock, R.F. e Oliver ; "Interaction of Water with the Magnesium Oxide Surface", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **61**, 2754, 1965.
- 27- Pohle W.; "Infrared Study of the Adsorption of Aromatic Molecules onto Silica and Chlorinated Silica", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **78**, 2101 (1982).

- 28- Mulliken R.; "Molecular Compounds and Their Spectra", *Journal of the American Chemical Society*, **74**, 811 (1952).
- 29- Badger R.M. e Bauer S.H.; *Journal of Chemical Physics*, **5**, 839 (1939).
- 30- Rao C.N.R., Dwivedi P.C., Ratajczak H. e Orville-Thomas W.J.; "Relation Between O-H Stretching Frequency and Hydrogen Bond Energy: Re-examination of the Badger-Bauer Rule", *Journal of the American Chemical Society*, **31**(II), 955 (1974).
- 31- Low M.J.D. e Cusumano J.A.; "Dual Interaction of Anisole with Surface Hydroxyls", *Canadian Journal of Chemistry*, **47**, 3906 (1969).
- 32- Low M.J.D. e Cusumano J.A.; "Interaction Between Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Molecules. III- The nature of the Adsorbate Hydroxyl Interaction", *Journal of Catalysis*, **23**, 214 (1971).
- 33- Hertl W. e Hair M.L.; *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, 4269 (1969).
- 34- Rochester H.C. e Trebilco D.A.; "Infrared Study of the Surface of Silica Immersed in Liquid Mixtures of Hydrocarbons", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **72**, 883 (1976).
- 35- Rochester H.C. e Trebilco D.A.; "Infrared Study of the Adsorption of Anisoles on Silica Immersed in Heptane", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **73**, 1125 (1977).
- 36- Rochester H.C. e Trebilco D.A.; "Infrared Study of the Adsorption of Anisoles on Silica Immersed in 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene + Propionitrile Mixtures", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **76**, 1466 (1980).
- 37- Rochester H.C. e Trebilco D.A.; "Infrared Study of the Adsorption of Phenols on Silica Immersed in Heptane", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **73**, 1137 (1977).
- 38- Rochester H.C. e Trebilco D.A.; "Infrared Study of the Adsorption of Cyclohexanone on Silica Immersed in 2,2,4-Trimethylpentane", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **74**, 2211 (1978).
- 39- Drago R.S. e Epley T.D.; "Enthalpies of Hydrogen Bonding and Changes in Δv_{OH} for a Series of Adducts with Substituted Phenols", *Journal of the American Chemical Society*, **91**(11), 2883 (1968).
- 40- Eitel W.; "Silicate Science", volume 1, Academic Press, New York (1964).
- 41- Whittaker E.J.W. e Zussman J.; "Characterization of Serpentine Minerals", *American Mineralogist*, **43**, 917 (1958).

- 42- Yada K.; "Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscopy" *Acta Crystallographica*, **23**, 704 (1967).
- 43- Zussman J.; "Recent X-ray Structural Work on Serpentine Minerals", *Clays and Clay Minerals*, **4**, 80 (1956).
- 44- Bonneau L., Suquet H., Malard C. e Pezerat H.; "Studies on Surface Properties of Asbestos. I- Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles ", *Environmental Research*, **41**, 251 (1986).
- 45- Girodo A.C. e Paixão J.E.; "Amianto", Publicação Especial do Departamento Nacional de Proteção Mineral, **I Anuário Mineral Brasileiro**, Rio de Janeiro (1972).
- 46- Comerlato M.H.; " Obtenção e Caracterização de Filtros de Profundidade de Crisotilas Brasileiras ", Tese de Mestrado, Instituto de Química-Unicamp (1989).
- 47- Parizotto O.Jr.; "Crisotilas Naturais Brasileiras, Ativação da Superfície e Aplicação na Imobilização de Biocatalisadores", Tese de Mestrado, Instituto de Química-Unicamp (1989).
- 48- Joekes I., Parizotto O.Jr., Rodrigues J.A.R., Moran P.R.S.; " Processo de Preparação de Crisotila de Alta Superfície Específica e Crisotila Obtida" Pedido de Privilégio de Patenteamento do Invento, INPI- 8.903.849 e SEDAI- 17.329.
- 49- Zucchetti R.; "Crisotilas Brasileiras como Suporte de Catalisadores", Tese de Doutorado, Instituto de Química-Unicamp (1994).
- 50- Carvalho S.J.; "Novos Suportes para Catalisadores Ziegler-Natta", Tese de Doutorado, Instituto de Química- Unicamp (1992).
- 51- Rodrigues J.A.R., Moran P.R.S., Joekes I. e Oliveira A.P.F.; "Nitração à Brasileira: Pesquisa de Resultados", *Química e Derivados*, **309**, 34 (1993).
- 52- Zucchetti, R.A.M., Parizotto O.Jr., Rodrigues J.A.R., Moran P.R.S. e Joekes I.; "Obtenção de Catalisadores Biológicos e Inorgânicos Suportados em Crisotila de Alta Atividade Superficial", 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI 032 (1990).
- 53- Zucchetti, R.A.M., Parizotto O.Jr., Rodrigues J.A.R., Moran P.R.S. e Joekes I.; "Fermentação de Soluções de Sacarose por *S. cerevisiae* Suportado em Crisotila Ativada" 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI 033 (1990).
- 54- Patente Zé (a localizar)
- 55- Giongo C.V.T. e Joekes I.; "Avaliação da Crisotila como Suporte para TiO₂ em Reações de Fotodegradação de Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio"; *11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, (1994).

- 56- Souza Santos P.; Tecnologia de Argilas- Aplicada às Argilas Brasileiras, volume 1, 742, Editora Edgard Blucher, São Paulo (1975).
- 57- Parizotto O.J.; "Purificação de Crisotilas Brasileiras; Extração de Argila", *Ciência e Cultura*, 39ª SBPC, sessão D.2.7, pg 608 (1988).
- 58- Parizotto O.J.; "Caracterização de Crisotilas Brasileiras Para Uso na Fabricação de Filtros de Profundidade: II- Purificação e Extração de Ferro", *Ciência e Cultura*, 39ª SBPC, sessão D.2.7, pg 608 (1988).
- 59- Parizotto O.J.; "Caracterização de Crisotilas Para Uso na Fabricação de Filtros de Profundidade: III- Fibrilização Mecânica e Química", *Ciência e Cultura*, 40ª SBPC, sessão D.2.7, pg (1989).
- 60- Parizotto O.J.; "Caracterização e Modificação de Crisotila Comercial Para Uso em Filtros de Profundidade", Anais do 8º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, 501 (1988).
- 61- Binning G., Quate C.F. e Gerber Ch.; "Atomic Force Microscopy", *Physical Reviews Letter*, **56**, 930 (1986).
- 62- Israelachvili J.N. ; "Intermolecular and Surface Forces", Acad. Press, London, 1985.
- 63- Dejarguin B.V., Churaev N.V. e Muller V.M.; "Surface Forces" , Nauka (1987).
- 64- Magonov S.; "Surface Characterization of Materials", *Applied Spectroscopy Reviews*, **1**, 27 (1994).
- 65- Dsyaloshinskii I.E., Lifshitz E.M. e Pitaevskii; "The General Theory of van der Waals Forces", *Advances in Physics*, **10**, 165 (1961).
- 66- Israelachvili J.N. e Tabor D.; "The Measurements of van der Waals Dispersion Forces in the range of 1.5 to 130 nm", *Proceedings of Royal Society of London A*, **19**, 331 (1972).
- 67- Albrecht T.R. e Quate C.F.; "Atomic Resolution Imaging on a Non-Conductor by Atomic Force Microscopy", *Journal of Applied Physics*, **62**, 2599 (1987).
- 68-Binning G., Gerber Ch., Stoll E., Albrecht T.R. e Quate C.F.; "Atomic Resolution with Atomic Force Microscope", *Europhysics Letter*, **3**, 1281 (1987).
- 69- Alexander S., Hellemans L, Marti O., Schneir J., Elings V., Hansma P.K., Longmire M. e Gurley J.; "An Atomic-Resolution AFM Implemented Using an Optical Lever", *Journal of Applied Physics*, **65**, 164 (1989).
- 70- Gould S.A.C., Drake B., Prater C.B., Weiserhorn S., Kelderman G.L., Butt H.J., Hansma P.K., Magonov S. e Cantow H.J.; "The Atomic Force Microscope: A Tool for Science and Industry", *Ultramicroscopy*, **22**, 93 (1990).

- 71- Drake B., Prater C.B., Weisenhorn A.L., Gould S.A.C., Albrecht T.R., Quate C.F. e Hansma P.K.; "Imaging crystals, Polymers, and Processes in water with Atomic Force Microscope", *Science*, **243**, 1586 (1989).
- 72- Weisenhorn A.L., Hansma P.K., Albrecht T.R. e Quate C.F.; "Forces in Atomic Force Microscopy in Air and Water", *Applied Physical Letters*, **54**, 2651 (1989).
- 73- Conder J.R. e Young C.L.; "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", Wiley Interscience, New York (1979).
- 74- Chen F.; "Study of Acceptor-Donor Interactions at the Polymer Interface by Inverse Gas Chromatography Data Analysis", *Macromolecules*, **21**, 1640
- 75- Papirer E., Balard H. e Vidal A.; "Inverse Gas Chromatography: a Valuable Method for the Surface Characterization of Fillers for Polymers (Glass Fibres and Silicas)", *Journal of European Polymers*, **8**, 783 (1988).
- 76- Kamdem D.P., Bose S.K. e Luner P.; "Inverse Gas Chromatography Characterization of Birch Wood Meal", *Langmuir*, **9**, 3039 (1993).
- 77- Gray D.G. e Guillet J.E.; *Macromolecules*, **3**, 316 (1972).
- 78- Menard H., Lefebvre Y. e Khorami J.; "Etude de L'Adsorption de Substances Organiques sur L'Amiante Chrysotile par Chromatographie en Phase Gazeuse", *Talanta*, **34** (6), 589 (1987).
- 79- Saint-Flour C., Papirer E.; *Industrial Engineering Chemistry Products Ressearch Development*, **21**, 666 (1982).
- 80- Lavielle L., Schultz J. e Nakajima K.J.; *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 2825 (1991).
- 81- Fowkes F.M. e Lee L.H.; "Adhesion and Adsorption", Plenum Press, New York, Parte A, 43 (1980).
- 82- Huber J.F.K. e Gerritse R.G.; "Evaluation of Dynamic Gas Chromatographic Methods for the Determination of Adsorption and Solution Isotherms", *Journal of Chromatography*, **5** (8), 137 (1971).
- 83- Glukauf E.; *Journal of Chemical Society*, 1507 (1947).
- 84- Gregg S.J. e Stock K.; "Gas Chromatography 1958", D.H. Desty (Ed), Butterworths, London (1958).
- 85- Kiselev A.V., Nikitin, Yu. S., Petrova R.S., Shcherbakova, K.D. e Yashin, Ya. I.; *Analytical Khimie*, **36**, 1526 (1964).

- 86-Scott R.P.W.; "Contemporary Liquid Chromatography", Wiley-Interscience, New York (1976).
- 87-Owens D.R., Namlim A.G. e Phillips T.R., *Nature* (London), **201**, 901 (1964).
- 88- Schay G. e Racz L.G.; *Acta Chimie Academy of Science of Hungry*, **71**(1), 23 (1972).
- 89-Zverev S.I., Larionov O.G. e Chmutov K.V.; *Zh. Fiz. Khim.*, **48**, 2350 (1974).
- 90- Chuduk N.A., Eltekov YU.A. e Kiselev A.V.; "Study of Adsorption from Solutions on Silica by Liquid Chromatography Method", *Journal of Colloid and Interface Science*, **84**(1), 149, 1981.
- 91- Ménard H., Noël L., Kimmerle F.M., Tousignant L. e Lambert M.; "Adsorption Isotherms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Asbestos Chrysotile by High-Pressure Liquid Chromatography", *Analytical Chemistry*, **56**, 1240 (1984).
- 92- Menard H., Lefebvre Y. e Khorami J.; "Etude de L'adsorption de Substances Organiques sur L'Amiante Chrysotile par Chromatographie en Phase Gazeuse", *Talanta*, **34**(6), 589 (1987).
- 93- Adamson A.W.; "Physical Chemistry of Surfaces", 4th Edition, Wiley, New York, (1982).
- 94- Little L.H.; "Infrared Spectra of Adsorbed Species ", Academic Press, New York, 1966.
- 95- Bauer E. e Magat M.; *Journal of Physics* (Paris) **9**, 319 (1938).
- 96- Hammett, L.P.; *Chemical Reviews*, **17**, 125 (1935).
- 97- Gorski C.H. e Stettler L.E.; "The Adsorption of Water and Benzene on Amosite and Chrysotile Asbestos", *American Industrial Hygiene Association Journal* , 293 abril (1975).
- 98- Murphy W.J. e Ross R.A.; "Heats and Entropies of Adsorption of Sulfur Dioxide at Low Surface Coverages on Chrysotile Asbestos at 323 K", *The Journal of Physical Chemistry*, **81**(11), 1078, (1977).
- 99- Martinez E. e Zucker L.; "Asbestos Ore Body Minerals Studied by Zeta Potential Measurements", *The Journal of Physical Chemistry*, **64**, 924 (1960).

7. Apêndice

7.1- Dados Extraídos dos Cromatogramas Para o Cálculo da Eficiência da Coluna Recheada com Crisotila Natural.

As tabelas abaixo referem-se aos valores dos tempos de retenção, alturas e larguras a meia altura, para os cromatogramas resultantes de uma série de injeções de benzeno e acetona, na coluna recheada com crisotila natural, a várias vazões de n-hexano utilizado como fase móvel.

Tabela A1: Valores dos tempos de retenção, alturas e larguras a meia altura, para os cromatogramas resultantes de uma série de injeções de benzeno na coluna recheada com crisotila natural, variando a vazão de n-hexano utilizado como fase móvel.

Vazão Fase Móvel (cm/min)	Altura do Pico (cm)	Largura a Meia Altura (cm)	Tempo de Retenção (cm)
0,1	31,2	10,4	74,8
0,1	31,2	10,4	74,8
0,2	29,0	4,4	30,4
0,2	29,3	4,6	30,4
0,3	26,3	3,2	22,7
0,3	26,0	3,4	22,3
0,4	23,8	2,6	16,4
0,4	23,2	2,4	19,1
0,5	23,6	2,0	12,6
0,5	24,1	2,1	12,8
0,6	23,5	1,5	11,1
0,6	22,3	1,7	10,2
0,7	22,7	1,4	9,0
0,7	24,3	1,4	9,2
0,8	22,2	1,2	7,8
0,8	22,2	1,2	7,7
0,9	22,5	1,0	6,6
0,9	21,4	1,0	6,5
1,0	20,9	1,1	6,3
1,0	21,8	0,9	6,0

Tabela A2: Valores dos tempos de retenção, alturas e larguras a meia altura, para os cromatogramas resultantes de uma série de injeções de acetona na coluna reheada com crisotila natural, variando a vazão de n-hexano utilizado como fase móvel.

Vazão Fase Móvel (cm/min)	Altura do Pico (cm)	Largura a Meia Altura (cm)	Tempo de Retenção (cm)
0,1	20,7	19,2	119,4
0,1	20,7	19,2	119,4
0,2	20,0	10,2	45,4
0,2	19,3	10,2	44,8
0,3	19,9	7,6	34,4
0,3	17,2	7,2	34,0
0,4	17,6	5,9	25,4
0,4	17,2	5,7	27,0
0,5	18,2	6,0	22,3
0,5	17,9	4,3	19,4
0,6	17,9	3,5	16,0
0,6	18,2	3,8	15,6
0,7	17,6	3,1	13,2
0,7	18,0	3,0	13,5
0,8	17,5	3,0	11,9
0,8	17,7	2,9	11,8
0,9	17,7	2,4	10,1
0,9	17,8	2,2	9,6
1,0	18,0	2,3	10,0
1,0	17,4	2,1	9,0

7.2- Dados Extraídos dos Cromatogramas Para o Cálculo da Eficiência da Coluna Recheada com Crisotila Lixiviada.

As tabelas abaixo referem-se aos valores dos tempos de retenção, alturas e larguras a meia altura, para os cromatogramas resultantes de uma série de injeções de benzeno e anisol, na coluna recheada com crisotila lixiviada, a várias vazões de n-hexano utilizado como fase móvel.

Tabela A3: Valores dos tempos de retenção, alturas e larguras a meia altura, para os cromatogramas resultantes de uma série de injeções de benzeno na coluna recheada com crisotila lixiviada, variando a vazão de n-hexano utilizado como fase móvel.

Vazão Fase Móvel (cm/min)	Altura do Pico (cm)	Largura a Meia Altura (cm)	Tempo de Retenção (cm)
0,1	20,1	12,0	64,1
0,1	17,9	13,2	75,2
0,2	15,7	6,2	28,6
0,2	16,1	6,3	28,6
0,3	15,2	4,5	18,2
0,3	15,2	4,3	18,9
0,4	14,7	3,2	13,1
0,4	14,8	3,1	12,4
0,5	14,3	2,7	10,8
0,5	15,2	2,7	10,0
0,6	14,1	2,1	8,2
0,6	14,0	2,1	8,2
0,7	13,4	1,8	6,7
0,7	13,8	1,8	6,6
0,8	13,5	1,6	5,6
0,8	13,8	1,5	5,8
0,9	13,3	1,4	5,2
0,9	13,6	1,4	5,1
1,0	13,8	1,4	5,3
1,0	14,2	1,3	4,7

Tabela A4: Valores dos tempos de retenção, alturas e larguras a meia altura, para os cromatogramas resultantes de uma série de injeções de anisol na coluna reheada com crisotila lixiviada, variando a vazão de n-hexano utilizado como fase móvel.

Vazão Fase Móvel (cm/min)	Altura do Pico (cm)	Largura a Meia Altura (cm)	Tempo de Retenção (cm)
0,1	20,3	32,6	144,4
0,1	17,3	32,0	147,0
0,2	15,2	15,7	60,6
0,2	15,5	14,7	59,0
0,3	14,5	11,0	39,2
0,3	14,4	9,4	38,1
0,4	13,3	7,2	26,5
0,4	13,1	7,3	26,1
0,5	13,0	5,8	21,3
0,5	13,2	5,7	19,5
0,6	13,0	5,1	16,3
0,6	12,9	5,0	16,3
0,7	12,6	4,0	13,4
0,7	12,5	4,3	13,4
0,8	12,8	3,7	11,5
0,8	12,8	3,5	11,6
0,9	12,1	3,4	10,5
0,9	11,8	3,4	10,2
1,0	12,3	2,9	10,3
1,0	13,0	2,9	9,3

7.3- Valores Extraídos dos Cromatogramas Para o Cálculos das Isotermas de Adsorção

As tabelas abaixo referem-se aos dados obtidos dos cromatogramas para os vários sistemas adsorbato/adsorvente, nas temperaturas estudadas. Mostram também os resultados dos cálculos das quantidades adsorvidas e concentrações de equilíbrio através das equações apropriadas que foram apresentadas na introdução deste trabalho.

Tabela A5: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do anisol sobre crisotila lixiviada a 30°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min)	ÁREA (u.a.x seg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,717	1032,81	33,96	$3,66 \times 10^{-8}$	$1,81 \times 10^{-8}$	$4,4 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-11}$
1,716	3122,87	101,36	$1,10 \times 10^{-7}$	$5,35 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-11}$
1,715	5184,52	167,99	$1,83 \times 10^{-7}$	$8,90 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-11}$
1,711	7254,46	233,50	$2,56 \times 10^{-7}$	$1,24 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-8}$	$8,3 \times 10^{-11}$
1,710	9269,75	299,08	$3,30 \times 10^{-7}$	$1,59 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-10}$
1,709	11338,0	364,65	$4,03 \times 10^{-7}$	$1,94 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-10}$
1,709	13364,0	429,67	$4,76 \times 10^{-7}$	$2,30 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-10}$
1,705	15396,0	493,88	$5,49 \times 10^{-7}$	$2,64 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-10}$
1,704	17394,0	557,44	$6,23 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-10}$
1,703	19327,0	619,54	$6,96 \times 10^{-7}$	$3,35 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-10}$
1,701	21470,0	685,07	$7,69 \times 10^{-7}$	$3,68 \times 10^{-7}$	$8,3 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-10}$
1,700	23351,0	748,15	$8,42 \times 10^{-7}$	$4,05 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-10}$
1,692	25258,0	811,22	$9,15 \times 10^{-7}$	$4,41 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-10}$

Tabela A6: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do anisol sobre crisotila lixiviada a 35°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a. xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,800	1051,51	33,02	$3,66 \times 10^{-8}$	$1,72 \times 10^{-8}$	$8,3 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-11}$
1,799	3103,45	98,37	$1,10 \times 10^{-7}$	$5,22 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-11}$
1,796	5127,53	162,87	$1,83 \times 10^{-7}$	$8,72 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-10}$
1,790	7158,45	227,59	$2,56 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-10}$
1,782	9213,93	292,67	$3,30 \times 10^{-7}$	$1,57 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-10}$
1,773	11154,00	357,72	$4,03 \times 10^{-7}$	$1,94 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-10}$
1,771	13028,00	419,16	$4,76 \times 10^{-7}$	$2,30 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-10}$
1,767	15067,00	484,43	$5,49 \times 10^{-7}$	$2,65 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-10}$
1,758	17026,00	549,25	$6,23 \times 10^{-7}$	$3,01 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-10}$
1,754	18990,00	614,39	$6,96 \times 10^{-7}$	$3,38 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-10}$
1,747	21008,00	679,86	$7,69 \times 10^{-7}$	$3,73 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-10}$
1,744	22998,00	745,79	$8,42 \times 10^{-7}$	$4,10 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-10}$
1,739	25109,00	811,84	$9,15 \times 10^{-7}$	$4,44 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-10}$

Tabela A7: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do anisol sobre crisotila lixiviada a 40°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
2,054	913,70	24,21	$3,66 \times 10^{-8}$	$1,46 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$4,9 \times 10^{-11}$
2,034	2714,10	74,22	$1,10 \times 10^{-7}$	$4,51 \times 10^{-8}$	$5,4 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-10}$
2,038	4537,02	126,03	$1,83 \times 10^{-7}$	$7,63 \times 10^{-8}$	$9,0 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-10}$
2,023	6492,58	180,24	$2,56 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-10}$
2,014	8295,31	229,74	$3,30 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-10}$
1,993	10423,00	295,60	$4,03 \times 10^{-7}$	$1,71 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-10}$
1,976	12430,00	354,49	$4,76 \times 10^{-7}$	$2,04 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-10}$
1,947	13670,00	395,69	$5,49 \times 10^{-7}$	$2,38 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-10}$
1,930	15556,00	456,99	$6,23 \times 10^{-7}$	$2,74 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-10}$
1,917	18000,00	526,52	$6,96 \times 10^{-7}$	$3,05 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^{-10}$
1,904	20018,00	596,34	$7,69 \times 10^{-7}$	$3,44 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-10}$
1,893	24799,00	691,55	$8,42 \times 10^{-7}$	$3,72 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-9}$
1,880	25382,00	758,15	$9,15 \times 10^{-7}$	$4,10 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-9}$

Tabela A8: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do anisol sobre crisotila natural a 30°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min)	AREA (u.a. xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,136	981,01	83,85	$3,66 \times 10^{-8}$	$4,70 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-10}$
1,137	2949,66	249,89	$1,10 \times 10^{-7}$	$1,40 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-9}$
1,136	4889,74	412,07	$1,83 \times 10^{-7}$	$2,31 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-9}$
1,138	6791,64	568,47	$2,56 \times 10^{-7}$	$3,22 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-9}$
1,138	8642,80	722,53	$3,30 \times 10^{-7}$	$4,13 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-9}$
1,138	10470,00	872,07	$4,03 \times 10^{-7}$	$5,03 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-9}$
1,138	12247,00	1017,56	$4,76 \times 10^{-7}$	$5,93 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-9}$
1,138	14007,00	1159,01	$5,49 \times 10^{-7}$	$6,82 \times 10^{-7}$	$7,7 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-9}$
1,138	15702,00	1284,34	$6,23 \times 10^{-7}$	$7,64 \times 10^{-7}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-9}$
1,140	17440,00	1423,41	$6,96 \times 10^{-7}$	$8,52 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-8}$	$6,5 \times 10^{-9}$
1,141	19111,00	1548,66	$7,69 \times 10^{-7}$	$9,35 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-9}$
1,141	20745,00	1666,72	$8,42 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$7,8 \times 10^{-9}$
1,139	22331,00	1795,80	$9,15 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$8,5 \times 10^{-9}$

Tabela A9: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do anisol sobre crisotila natural a 35°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a. x seg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,190	1021,97	80,52	$3,76 \times 10^{-8}$	$4,44 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$7,4 \times 10^{-10}$
1,190	3047,95	239,96	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-9}$
1,190	5058,35	397,18	$1,88 \times 10^{-7}$	$2,21 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-9}$
1,190	7090,77	551,15	$2,63 \times 10^{-7}$	$3,07 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-9}$
1,191	8962,00	699,39	$3,38 \times 10^{-7}$	$3,96 \times 10^{-7}$	$9,8 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-9}$
1,191	10915,00	850,65	$4,14 \times 10^{-7}$	$4,83 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$8,1 \times 10^{-9}$
1,189	12732,00	998,15	$4,89 \times 10^{-7}$	$5,75 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$9,6 \times 10^{-9}$
1,188	14560,00	1140,75	$5,64 \times 10^{-7}$	$6,63 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-8}$
1,183	16258,00	1285,11	$6,39 \times 10^{-7}$	$7,58 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-8}$
1,181	17954,00	1422,43	$7,14 \times 10^{-7}$	$8,49 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-8}$
1,177	19655,00	1562,40	$7,89 \times 10^{-7}$	$9,41 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-8}$
1,173	21324,00	1691,79	$8,65 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-8}$
1,173	22785,00	1798,96	$9,40 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-8}$

Tabela A10: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do anisol sobre crisotila natural a 40°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min)	AREA (u.a.xse)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,198	1012,06	78,73	$3,76 \times 10^{-8}$	$4,39 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$	$7,9 \times 10^{-10}$
1,200	3086,69	238,60	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,31 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-9}$
1,202	5077,84	392,09	$1,88 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-9}$
1,202	7059,34	543,45	$2,63 \times 10^{-7}$	$3,04 \times 10^{-7}$	$8,3 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-9}$
1,207	9018,26	691,77	$3,38 \times 10^{-7}$	$3,89 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-9}$
1,208	10944,00	837,30	$4,14 \times 10^{-7}$	$4,75 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^{-9}$
1,206	12859,00	981,75	$4,89 \times 10^{-7}$	$5,60 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-8}$
1,208	14747,00	1118,84	$5,64 \times 10^{-7}$	$6,42 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-8}$
1,212	16618,00	1255,22	$6,39 \times 10^{-7}$	$7,24 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-8}$
1,210	18415,00	1392,38	$7,14 \times 10^{-7}$	$8,10 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-8}$
1,214	20223,00	1519,20	$7,89 \times 10^{-7}$	$8,90 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-8}$
1,214	22062,00	1652,87	$8,65 \times 10^{-7}$	$9,72 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-8}$
1,216	23826,00	1766,14	$9,40 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-8}$

Tabela A11: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do tolueno sobre crisotila lixiviada a 30°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,726	373,23	12,40	$3,76 \times 10^{-8}$	$1,87 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-11}$
1,720	1145,55	37,31	$1,13 \times 10^{-7}$	$5,51 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-11}$
1,714	1885,10	62,20	$1,88 \times 10^{-7}$	$9,30 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$6,7 \times 10^{-11}$
1,699	2658,79	88,18	$2,63 \times 10^{-7}$	$1,31 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-8}$	$9,0 \times 10^{-11}$
1,689	3439,41	114,28	$3,38 \times 10^{-7}$	$1,69 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-10}$
1,684	4209,76	140,34	$4,14 \times 10^{-7}$	$2,07 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-10}$
1,683	4967,96	165,40	$4,89 \times 10^{-7}$	$2,44 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-10}$
1,683	5733,23	189,76	$5,64 \times 10^{-7}$	$2,80 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-10}$
1,682	6504,37	213,61	$6,39 \times 10^{-7}$	$3,15 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-10}$
1,681	7268,56	238,13	$7,14 \times 10^{-7}$	$3,51 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-10}$
1,680	8048,75	262,78	$7,89 \times 10^{-7}$	$3,87 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-10}$
1,679	8763,42	284,79	$8,65 \times 10^{-7}$	$4,22 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-10}$
1,678	9494,98	309,17	$9,40 \times 10^{-7}$	$4,59 \times 10^{-7}$	$8,1 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-10}$

Tabela A12: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do tolueno sobre crisotila lixiviada a 35°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a. xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,845	391,61	11,56	$3,76 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-11}$
1,840	1142,24	34,08	$1,13 \times 10^{-7}$	$5,05 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$8,5 \times 10^{-11}$
1,836	1917,51	57,37	$1,88 \times 10^{-7}$	$8,44 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-10}$
1,836	2658,28	80,24	$2,63 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-10}$
1,836	3386,84	103,15	$3,38 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-7}$	$9,2 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-10}$
1,838	4157,43	126,26	$4,14 \times 10^{-7}$	$1,88 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-10}$
1,823	4930,37	150,69	$4,89 \times 10^{-7}$	$2,24 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-10}$
1,822	5666,01	174,87	$5,64 \times 10^{-7}$	$2,61 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-10}$
1,815	6461,88	199,72	$6,39 \times 10^{-7}$	$2,96 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-10}$
1,808	7233,24	225,25	$7,14 \times 10^{-7}$	$3,34 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-10}$
1,804	7977,11	250,74	$7,89 \times 10^{-7}$	$3,72 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-10}$
1,801	8745,55	276,10	$8,65 \times 10^{-7}$	$4,09 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-10}$
1,801	9458,14	297,65	$9,40 \times 10^{-7}$	$4,44 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$6,8 \times 10^{-10}$

Tabela A13: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do tolueno sobre crisotila lixiviada a 40°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,927	375,60	9,96	$3,76 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-11}$
1,930	1119,72	29,62	$1,13 \times 10^{-7}$	$4,48 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-10}$
1,927	1947,19	50,50	$1,88 \times 10^{-7}$	$7,31 \times 10^{-8}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-10}$
1,934	2643,02	69,79	$2,63 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-10}$
1,926	3402,59	90,56	$3,38 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-10}$
1,921	4379,8	113,55	$4,14 \times 10^{-7}$	$1,61 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-10}$
1,918	5089,25	134,26	$4,89 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-10}$
1,914	5647,92	154,68	$5,64 \times 10^{-7}$	$2,32 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-10}$
1,909	6390,11	175,71	$6,39 \times 10^{-7}$	$2,64 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-10}$
1,906	7148,28	198,15	$7,14 \times 10^{-7}$	$2,97 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-10}$
1,902	7886,38	221,26	$7,89 \times 10^{-7}$	$3,32 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-10}$
1,898	8683,09	244,88	$8,65 \times 10^{-7}$	$3,66 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$	$8,4 \times 10^{-10}$
1,890	9385,26	268,51	$9,40 \times 10^{-7}$	$4,03 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-7}$	$9,2 \times 10^{-10}$

Tabela A14: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do tolueno sobre crisotila natural a 30°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a. x se)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,139	338,98	28,47	3,76E-08	4,74x10 ⁻⁸	5,6x10 ⁻⁹	3,7x10 ⁻¹⁰
1,140	1030,90	86,64	1,13x10 ⁻⁷	1,42x10 ⁻⁷	1,7x10 ⁻⁸	1,1x10 ⁻¹⁰
1,138	1721,51	145,99	1,88x10 ⁻⁷	2,39x10 ⁻⁷	2,8x10 ⁻⁸	1,9x10 ⁻⁹
1,141	2431,47	204,26	2,63x10 ⁻⁷	3,32x10 ⁻⁷	3,9x10 ⁻⁸	2,6x10 ⁻⁹
1,140	3097,19	262,41	3,38x10 ⁻⁷	4,30x10 ⁻⁷	5,1x10 ⁻⁸	3,4x10 ⁻⁹
1,142	3779,28	318,63	4,14x10 ⁻⁷	5,23x10 ⁻⁷	6,2x10 ⁻⁸	4,2x10 ⁻⁹
1,144	4447,19	374,81	4,89x10 ⁻⁷	6,18x10 ⁻⁷	7,4x10 ⁻⁸	5,0x10 ⁻⁹
1,147	5165,73	428,74	5,64x10 ⁻⁷	7,02x10 ⁻⁷	8,6x10 ⁻⁸	5,8x10 ⁻⁹
1,150	5802,82	484,30	6,39x10 ⁻⁷	8,00x10 ⁻⁷	9,9x10 ⁻⁸	6,7x10 ⁻⁹
1,150	6470,14	537,22	7,14x10 ⁻⁷	8,90x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁷	7,6x10 ⁻⁹
1,151	7107,18	589,59	7,89x10 ⁻⁷	9,82x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁷	8,5x10 ⁻⁹
1,156	7784,18	642,15	8,65x10 ⁻⁷	1,07x10 ⁻⁶	1,4x10 ⁻⁷	9,4x10 ⁻⁹
1,160	8384,33	688,92	9,40x10 ⁻⁷	1,16x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁷	1,0x10 ⁻⁸

Tabela A15: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do tolueno sobre crisotila natural a 35°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,173	334,08	27,46	$3,76 \times 10^{-8}$	$4,64 \times 10^{-8}$	$9,4 \times 10^{-9}$	$6,4 \times 10^{-10}$
1,175	1034,58	84,33	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,38 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-9}$
1,176	1713,76	140,25	$1,88 \times 10^{-7}$	$2,31 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-9}$
1,177	2404,90	195,68	$2,63 \times 10^{-7}$	$3,21 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-9}$
1,175	3095,99	252,76	$3,38 \times 10^{-7}$	$4,14 \times 10^{-7}$	$8,7 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-9}$
1,174	3772,48	307,93	$4,14 \times 10^{-7}$	$5,06 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-9}$
1,175	4479,94	363,87	$4,89 \times 10^{-7}$	$5,95 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$8,4 \times 10^{-9}$
1,176	5159,03	419,01	$5,64 \times 10^{-7}$	$6,87 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-9}$
1,174	5848,97	474,66	$6,39 \times 10^{-7}$	$7,78 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-8}$
1,175	6533,49	528,5	$7,14 \times 10^{-7}$	$8,67 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-8}$
1,166	7270,99	588,2	$7,89 \times 10^{-7}$	$9,58 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-8}$
1,161	7917,18	642,53	$8,65 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-8}$
1,162	8582,77	697,22	$9,40 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-8}$

Tabela A16: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do tolueno sobre crisotila natural a 40°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,193	318,56	25,1165	$3,76 \times 10^{-8}$	$4,45 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$	$8,4 \times 10^{-10}$
1,191	985,30	76,6468	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-9}$
1,193	1629,95	128,15	$1,88 \times 10^{-7}$	$2,22 \times 10^{-7}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-9}$
1,196	2299,66	179,73	$2,63 \times 10^{-7}$	$3,09 \times 10^{-7}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-9}$
1,198	2984,31	232,00	$3,38 \times 10^{-7}$	$3,95 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-9}$
1,199	3638,99	283,10	$4,14 \times 10^{-7}$	$4,83 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$9,2 \times 10^{-9}$
1,200	4285,00	334,12	$4,89 \times 10^{-7}$	$5,72 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-8}$
1,204	4955,37	384,91	$5,64 \times 10^{-7}$	$6,57 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-8}$
1,205	5634,53	435,31	$6,39 \times 10^{-7}$	$7,41 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-8}$
1,205	6313,77	487,68	$7,14 \times 10^{-7}$	$8,28 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-8}$
1,206	6950,24	538,11	$7,89 \times 10^{-7}$	$9,17 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-8}$
1,206	7569,53	587,30	$8,65 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-8}$
1,209	8312,58	642,48	$9,40 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-8}$

Tabela A17: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do benzeno sobre crisotila lixiviada a 30°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,817	2463,38	76,63	$5,63 \times 10^{-7}$	$2,63 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-10}$
1,812	7273,21	224,25	$1,69 \times 10^{-6}$	$7,82 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-9}$
1,810	11823,00	364,84	$2,82 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-9}$
1,800	16352,00	503,95	$3,94 \times 10^{-6}$	$1,82 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-9}$
1,797	20746,00	638,07	$5,07 \times 10^{-6}$	$2,34 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-9}$
1,788	25066,00	773,13	$6,20 \times 10^{-6}$	$2,87 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-9}$
1,783	29339,00	906,73	$7,32 \times 10^{-6}$	$3,39 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-9}$
1,773	33522,00	1038,79	$8,45 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-9}$
1,769	37647,00	1171,26	$9,58 \times 10^{-6}$	$4,47 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-9}$
1,758	41710,00	1302,37	$1,07 \times 10^{-5}$	$5,01 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-9}$
1,751	45701,00	1429,88	$1,18 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-9}$
1,743	19612,00	1555,51	$1,30 \times 10^{-5}$	$6,09 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-9}$
1,736	53518,00	1684,64	$1,41 \times 10^{-5}$	$6,65 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-9}$

Tabela A18: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do benzeno sobre crisotila lixiviada a 35°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,903	2402,67	72,23	$5,63 \times 10^{-7}$	$2,54 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-10}$
1,902	7229,23	213,96	$1,69 \times 10^{-6}$	$7,50 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-9}$
1,901	11867,00	348,90	$2,82 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-9}$
1,896	16362,00	478,94	$3,94 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-9}$
1,894	20755,00	606,39	$5,07 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-9}$
1,889	25114,00	731,60	$6,20 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-9}$
1,885	29339,00	854,88	$7,32 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-9}$
1,880	33643,00	976,95	$8,45 \times 10^{-6}$	$3,68 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-9}$
1,875	37714,00	1100,00	$9,58 \times 10^{-6}$	$4,19 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-9}$
1,867	41859,00	1220,09	$1,07 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$9,7 \times 10^{-9}$
1,861	45806,00	1343,66	$1,18 \times 10^{-5}$	$5,21 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-8}$
1,854	49873,00	1464,13	$1,30 \times 10^{-5}$	$5,71 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-8}$
1,845	53755,00	1581,60	$1,41 \times 10^{-5}$	$6,22 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-8}$

Tabela A19: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do benzeno sobre crisotila lixiviada a 40°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,941	2423,08	72,24	$5,63 \times 10^{-7}$	$2,52 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$6,2 \times 10^{-10}$
1,936	7203,56	213,28	$1,69 \times 10^{-6}$	$7,51 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-9}$
1,935	11824,00	347,88	$2,82 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-9}$
1,935	16374,00	478,31	$3,94 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-9}$
1,933	20689,00	603,47	$5,07 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-9}$
1,932	24956,00	728,07	$6,20 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-9}$
1,930	29251,00	850,81	$7,32 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-9}$
1,928	33754,00	975,56	$8,45 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-9}$
1,929	37542,00	1090,00	$9,58 \times 10^{-6}$	$4,17 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$
1,926	41631,00	1205,75	$1,07 \times 10^{-5}$	$4,65 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-8}$
1,927	45762,00	1321,62	$1,18 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-8}$
1,920	49633,00	1430,97	$1,30 \times 10^{-5}$	$5,60 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-8}$
1,922	53587,00	1542,15	$1,41 \times 10^{-5}$	$6,08 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-8}$

Tabela A20: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do benzeno sobre crisotila natural a 30°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,126	984,84	82,61	$5,63 \times 10^{-7}$	$7,09 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-9}$
1,125	2736,70	225,49	$1,69 \times 10^{-6}$	$2,09 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-8}$
1,127	4361,63	351,39	$2,82 \times 10^{-6}$	$3,40 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-8}$
1,128	5884,28	467,64	$3,94 \times 10^{-6}$	$4,70 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-8}$
1,128	7319,59	576,18	$5,07 \times 10^{-6}$	$5,99 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$
1,126	8682,80	678,45	$6,20 \times 10^{-6}$	$7,26 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-8}$
1,124	10004,00	782,60	$7,32 \times 10^{-6}$	$8,59 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-8}$
1,125	11237,00	878,02	$8,45 \times 10^{-6}$	$9,90 \times 10^{-6}$	$8,4 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-8}$
1,126	12484,00	963,00	$9,58 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-8}$
1,127	13693,00	1050,82	$1,07 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-8}$
1,131	14899,00	1136,46	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-8}$
1,128	15954,00	1212,83	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-8}$
1,130	17059,00	1285,73	$1,41 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-8}$

Tabela A21: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do benzeno sobre crisotila natural a 35°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,154	954,68	76,25	$5,63 \times 10^{-7}$	$6,75 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-8}$	$4,9 \times 10^{-9}$
1,152	2754,82	214,64	$1,69 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-8}$
1,154	4390,85	335,91	$2,82 \times 10^{-6}$	$3,23 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-8}$
1,156	5933,70	448,433	$3,94 \times 10^{-6}$	$4,47 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$
1,159	7406,44	555,40	$5,07 \times 10^{-6}$	$5,70 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-8}$
1,161	8805,68	655,90	$6,20 \times 10^{-6}$	$6,92 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-8}$
1,163	10157,00	752,26	$7,32 \times 10^{-6}$	$8,14 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-8}$
1,162	11534,00	846,32	$8,45 \times 10^{-6}$	$9,30 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$7,6 \times 10^{-8}$
1,164	12776,00	935,32	$9,58 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-8}$
1,167	13983,00	1021,30	$1,07 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-8}$
1,166	15214,00	1107,79	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-7}$
1,167	16404,00	1190,61	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-7}$
1,170	17550,00	1271,78	$1,41 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-7}$

Tabela A22: Dados obtidos a partir dos cromatogramas para a adsorção do benzeno sobre crisotila natural a 40°C, e os valores das quantidades adsorvidas e concentração de equilíbrio calculadas a partir destes.

t_R (min.)	AREA (u.a.xseg)	ALTURA (u.a.)	N.INJ. (mols)	Ceq. (mol/L)	Q.Ads. (mol/g)	Γ (mol/m ²)
1,147	963,32	76,69	$5,63 \times 10^{-7}$	$6,73 \times 10^{-7}$	$9,3 \times 10^{-8}$	$6,2 \times 10^{-9}$
1,150	2935,9	217,31	$1,69 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-8}$
1,154	4409,48	336,03	$2,82 \times 10^{-6}$	$3,22 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-8}$
1,157	5944,67	446,08	$3,94 \times 10^{-6}$	$4,44 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-8}$
1,161	7388,96	548,15	$5,07 \times 10^{-6}$	$5,64 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-8}$
1,162	8802,41	647,13	$6,20 \times 10^{-6}$	$6,83 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-8}$
1,165	10153,00	740,21	$7,32 \times 10^{-6}$	$8,01 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-8}$
1,166	11483,00	830,32	$8,45 \times 10^{-6}$	$9,16 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-8}$
1,170	12761,00	914,47	$9,58 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-7}$
1,170	13986,00	998,88	$1,07 \times 10^{-5}$	$1,15 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-7}$
1,172	15229,00	1080,45	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-7}$
1,175	16448,00	1158,62	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-7}$
1,177	17588,009	1232,35	$1,41 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-7}$