



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOCOMPÓSITOS RESULTANTES DA
REAÇÃO DE MINERAL ARGILOSO COM
AGENTES SILILANTES –
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

MÁRCIA MARIA FERNANDES SILVA

João Pessoa - PB – Brasil

Agosto/2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOCOMPÓSITOS RESULTANTES DA REAÇÃO
DE MINERAL ARGILOSO COM
AGENTES SILILANTES –
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

MÁRCIA MARIA FERNANDES SILVA*

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Química pela Universidade Federal da
Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca
*Bolsista CAPES

João Pessoa - PB – Brasil

Agosto/2007

S586n Silva, Márcia Maria Fernandes.

Nanocompósitos resultantes da reação de mineral argiloso com agentes sililantes-síntese, caracterização e aplicação./ Márcia Maria Fernandes Silva.- João Pessoa, 2007.

73p.:il.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca

Dissertação (Mestrado)- UFPB/ CCEN

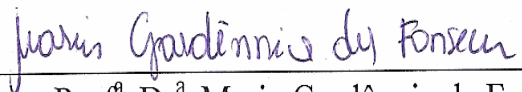
1. Nanocompósitos. 2. Argilomineral. 3. Silanização.

UFPB

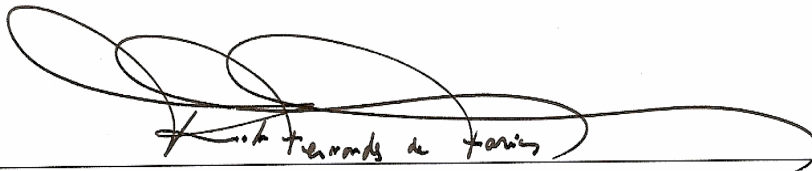
CDU: 54 (043)

Nanocompósitos Resultantes da Reação de um Mineral Argiloso com Agentes Sililantes – Síntese, Caracterização e Aplicação.

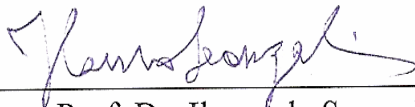
Aprovada pela banca examinadora:



Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias
Examinador



Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima
Examinador

Aos meus pais, Geraldo e Maria da Paz, meu irmão Júnior e a sua esposa Adriana e em especial a minha sobrinha Beatriz, meus avós, minhas tias e tios, meus primos. Dedico este trabalho com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por te me dado a vida e me ajudado a superar todos os obstáculos.
- A Prof^a. Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação, paciência, amizade, sugestões e pela grande ajuda na realização deste trabalho.
- A Prof^a. Dr^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki, pela amizade, sugestões e colaboração.
- A Prof^a. Dr^a Regiane coordenadora da Pós-Graduação pela oportunidade, compreensão e amizade.
- Aos meus padrinhos, Gercino e Lúcia por todo amor e companheirismo.
- A todos meus amigos da UEPB, em especial a Andria Cristina e a Alexsandro.
- Aos meus amigos Arquimedes e Ane Josana pelo apoio e grande incentivo.

- Aos meus amigos Saloana e Ulisses por me ajudar na determinação das isotermas de adsorção e a Ramon por realizar as leituras das minhas amostras no aparelho Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

- Aos meus novos amigos Nestor, Vasco, Sayonara, Manoel, Cristiano, Renata, Jerfesson, Liana.

- Aos amigos que fazem parte do LCCQS: Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Ariane, Edson, Evandro, Eveliny, Handerson, Hundenberg, Josiane, Kátia, Maria Jackeline, Michelle, Oberto, Ramon, Saloana, Ulisses, Vaeudo, Victor Hugo, Verinha e Verlúcia.

- Aos funcionários, Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação e a Lúcia do LACOM pelo apoio e pela paciência em sempre me atender.

- Ao Prof^o. Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar o LATEMAT e o IQ-UNICAMP para realização das análises.

- Em especial, a Kaline, Cleo e Fernando pelo encaminhamento das minhas análises e pela paciência em sempre me atender.

- A CAPES, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Revisão da Literatura.....	5
1.2.1 Silicatos.....	5
1.2.2 Minerais Argilosos.....	9
1.2.2.1 Montmorillonita.....	10
1.2.2.2 Illita.....	11
1.2.2.3 Caulinita.....	12
1.2.3 Argilas Interestratificadas.....	13
1.2.4 Reações de modificação dos argilominerais.....	14
1.2.5 Adsorção em superfícies sólidas.....	20
1.2.5.1 Isotermas de adsorção.....	21
1.2.5.2 Argilominerais como trocadores e adsorventes.....	25
2.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
2.1. Materiais e Reagentes.....	28
2.2. Purificação da argila.....	29
2.2.1. Eliminação da matéria orgânica.....	29
2.2.2. Eliminação do óxido de ferro.....	29
2.2.3. Argila monoiônica.....	30
2.3. Rota de síntese da argila modificada organicamente.....	30
2.4. Caracterizações.....	31
2.4.1 Análise Química do argilomineral.....	31
2.4.2. Difractometria de Raios- X.....	32
2.4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho..	32
2.4.4. Análise elementar.....	32

2.4.5. Análise Térmica.....	32
2.4.6. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido.....	33
2.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
2.5. Isotermas de adsorção.....	33
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.1. Caracterizações.....	36
3.1.1. Composição Química do argilomineral.....	36
3.1.2 Difratomia de Raios-X.....	37
3.1.3. Análise Elementar de CHNS.....	39
3.1.4. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho..	40
3.1.5. Ressonância magnética nuclear RMN de Si ²⁹	43
3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
3.1.7. Termogravimetria.....	49
3.2. Ensaio de Adsorção.....	53
4.0 CONCLUSÕES.....	60
5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

RESUMO

***Título:* NANOCOMPÓSITOS RESULTANTES DA REAÇÃO DE UM MINERAL ARGILOSO COM AGENTES SILILANTES – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Autora: Márcia Maria Fernandes Silva

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Maria Gardênnia da Fonseca

Uma argila interestratificada rica em caulinita e illita e com traços de montmorillonita foi modificada organicamente com os agentes sililantes aminopropil-, propiletlenodiamino- e mercaptopropiltrimetoxissilano originando os sólidos denominados Arg1, Arg2 e Arg3, respectivamente. Os três sólidos foram caracterizados por diversas técnicas como análise elementar, termogravimetria, difratometria de Raios-X, RMN de Si²⁹, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os compostos foram utilizados como novos adsorventes para cobalto em solução aquosa. Os dados da análise elementar mostraram que à medida que o número de carbonos aumentava na cadeia orgânica ocorria um aumento na quantidade grupos orgânicos imobilizados no sólido. Assim, pelos dados de análise elementar de nitrogênio e enxofre, verificou-se que 0,66, 0,48 e 0,88 mmol g⁻¹ de grupos aminopropil, propiletlenodiamino e mercaptopropil foram ancorados nas argilas silanizadas Argx (x = 1, 2 e 3), respectivamente. Esses resultados foram concordantes com os dados de termogravimetria. Os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho e RMN de Si²⁹ confirmaram a imobilização dos agentes sililantes pelo surgimento de novas bandas atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C-H visualizados em 2945 e 2890 cm⁻¹. Pela difratometria de Raios-X, confirmou-se um processo de modificação apenas na superfície, sendo a estrutura cristalina original mantida. Esses novos híbridos apresentaram maior eficiência que o sólido precursor na adsorção de cobalto em solução aquosa. As capacidades máximas de adsorção foram 0,78; 1,1 e 0,70 mmol g⁻¹ para os sólidos Arg1, Arg2 e Arg3, respectivamente. Os resultados demonstraram que a interação com Arg2 foi mais efetiva, reforçando a alta afinidade do nitrogênio pelo cobalto.

Palavras-chaves: Nanocompósitos, argilomineral, silanização.

ABSTRACT

Title: NANOCOMPOSITES RESULTED FROM REACTION BETWEEN A CLAY MINERAL AND SILYLATING AGENTS – SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APLICATION

Author: Márcia Maria Fernandes Silva

Supervisor: Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Interstratified clay mineral with high content of kaolinite and illite, and traces of montmorillonite was organically modified with silylating agents aminopropyl-, propylethylenediamine- e mercaptopropytrimethoxisilane originating the solids named as Arg1, Arg2 e Arg3, respectively. The set of solids were characterized by some techniques such as elemental analysis, thermogravimetry, X-Ray difratometry, Si²⁹ NMR, infrared spectroscopy and scanning electronic microscopy. The new solids were applied as new adsorbents for cobalt in aqueous solutions. Elemental analysis data suggest that the number of the organic chain immobilized increased with the quantity of number of carbons in precursor silane. Based on nitrogen and sulfur content in all sample, it was obtained 0,66, 0,95 e 0,88 mmol g⁻¹ of aminopropyl, propylethylenediamine e mercaptopropyl were anchored onto the silylating calys Argx (x = 1, 2 e 3), respectively. These results were in concordance with thermogravimetric data. Infrared spectroscopy data and Si²⁹ NMR confirmed the immobilization of silylating agents by presence of new absorption bands attributed to asymmetric and symmetric C-H stretching visualized at 2945 e 2890 cm⁻¹. X-ray diffraction patterns suggested that original crystallinity of matrix was maintained and the immobilization occurs only in surface of solid. These new hybrids showed higher efficiency than precursor solid as adsorbent for colbalt in aqueous solution. The maximum adsorption capacities were 0.78; 1.1 and 0.70 mmol g⁻¹ for Arg1, Arg2 e Arg3, respectively. The results demonstrated that the interaction of Arg2 was more effective confirming the high affinity of nitrogen by cobalt (II).

Key words: Nanocomposites, clay mineral, silanization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Constituintes dos filossilicatos: a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxilas no interior.....	6
Figura 1.2. Estrutura dos filossilicatos do tipo: a) 1:1 e b) 2:1.....	7
Figura 1.3. Estrutura da Montmorillonita.....	10
Figura 1.4. Estrutura da illita.....	12
Figura 1.5. Estrutura da caulinita.....	12
Figura 1.6. Representação da ocorrência de uma argila com interestratificação com dois argilominerais do tipo A e B na forma (a) regular e (b) irregular.....	14
Figura 1.7. Representa as diferentes formas de ligações covalentes em um suporte: a) monodentadas, b) bidentadas e c) tridentadas.....	17
Figura 1.8. Ilustração dos dois caminhos para realização das reações de silanizações por rotas distintas: a) heterogêneo e b) homogêneo.....	8
Figura 1.9. Classificação das isotermas segundo Gilles.....	22

Figura 2.1. Representação esquemática do processo de silanização da argila precursora.....	31
Figura 2.2. Representação esquemática do processo de adsorção de cátions metálicos em solução aquosa sobre os sólidos.....	34
Figura 2.3. Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de cobalto (II) em solução aquosa.....	35
Figura 3.1. Dados de difratometria de Raios-X. (a) argila natural e suas formas modificadas com (b) aminopropil, (c) propiletlenodiamino e (d) mercaptopropil.....	37
Figura 3.2. Representação dos espectros na região do IV. (a) argila natural, e suas formas modificadas (b) Arg3, (c) Arg1 e Arg2 (d).....	42
Figura 3.3. Estruturas das espécies químicas de silício em redes inorgânicas: Q ⁴ (I), Q ³ (II) e Q ² (III).....	43
Figura 3.4. Estruturas das espécies químicas do silício T: T ¹ (I), T ² (II) e T ³ (III) em que R e R' são radicais orgânicos.....	44
Figura 3.5. Espectros de RMN de Si ²⁹ (a) argila natural e suas formas modificadas com (b) aminopropil, (c) mercaptopropil e (d) propiletlenodiamino.....	45

Figura 3.6. Representação da reação de modificação química sugerida para a silanização da superfície da argila com a) aminopropil, b) propiletilenodiamino e c) mercaptopropil.....	46
Figura 3.7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila natural.	47
Figura 3.8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada Arg1.	48
Figura 3.9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada Arg2.....	48
Figura 3.10. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada Arg3.....	49
Figura 3.11. Curvas termogravimétricas da (a) argila pura e das suas formas silanizadas (b) Arg1, (c) Arg2 e (d) Arg3.....	51
Figura 3.12. Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elementar para a argila precursora (Arg0) e suas formas organicamente modificadas.....	53
Figura 3.13. Isotermas de adsorção de cobalto (II) em solução aquosa a 298 ± 1 K para os argilominerais organicamente modificados.....	54
Figura 3.14. Processo genérico de troca iônica em um argilomineral saturado em sódio e após o processo de troca por íon M^{2+}	55

Figura 3.15. Possíveis complexos metálicos com centros básicos nas superfícies modificadas com a) aminopropil, b) propil-etilenodiamino e c) mercaptopropil.....57

Figura 3.16 Isoterma de adsorção de Co (II) em solução aquosa no sólido Arg1 a 298 ± 1 K e sua linearização.....58

LISTA DE TABELA

Tabela 1.1 Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4	6
Tabela 1.2. Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo da lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo (Subg) e exemplos das espécies (Esp).....	8
Tabela 3.1 Composição química do argilomineral natural.....	36
Tabela 3.2. Dados de DRX para o argilomineral natural e das formas organofuncionalizada.....	38
Tabela 3.3. Percentagens (%) para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidos nas superfícies das argilas modificadas obtidas através da análise elementar.....	40
Tabela 3.4. Dados das análises das curvas termogravimétricas da argila pura e suas formas organofuncionalizadas.....	52
Tabela 3.5. Variação do pH com a concentração em soluções aquosa de nitrato de cobalto (II) a $298 \pm 1\text{K}$	56
Tabela 3.6. Espécies de Co(II) em valores de pH variados a $298 \pm 1\text{K}$	56

Tabela 3.6. Parâmetros da equação modificada de Langmuir aplicada aos processos de adsorção de cobalto (II) em argilominerais modificados a 298 ± 1 K.....	57
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

Arg0	Argila natural
Arg1	Argila modificada com aminopropil
Arg2	Argila modificada com propiletlenodiamino
Arg3	Argila modificada com mercaptopropil
TG	Termogravimetria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de Raios-X
RMN- Si ²⁹	Ressonância Magnética Nuclear de Si ²⁹
IV	Infravermelho
FRX	Fluorescência de Raios-X
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
CHNS	Análise Elementar
T	Representa um cátion de coordenação tetraédrica
X	Representa um grupo funcional
R	Representa um radical alquila
Cs	Concentração do cátion remanescente
Nf	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama
Ni	Quantidade de cátions inicial por grama
Ns	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama da Equação de Langmuir
b	Constante da Equação de Gibbs
ΔG^0	Energia Livre de Gibbs
X _s	Fração em mol do soluto no sobrenadante
a ₁ e a ₂	Atividades do soluto e do solvente
X ₁ ' e X ₂ '	Frações em mol do soluto e do solvente em solução

X_1^σ e X_2^σ	Concentrações em termos de frações molares em mol do soluto e do solvente
ΔC	Variação na concentração do soluto antes C_i e após a adsorção C_f

1.0 INTRODUÇÃO

Nos últimos cinquenta anos, o interesse pelo estudo das argilas vem se acentuando, principalmente, no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos seus constituintes e dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também estudadas ^[1,2]. Devido ao seu baixíssimo custo, elas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais ^[3]. De maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que apresenta plasticidade quando misturada com certa quantidade de água ^[1]. No entanto, o termo argila adquiriu vários conceitos subjetivos e interpretativos. Por exemplo, na área de cerâmicos, a argila é um material natural que quando misturada com água em quantidade adequada se converte numa pasta plástica; em sedimentologia, argila é um termo granulométrico abrangendo todo o sedimento em que predominam partículas com d.e.e (diâmetros esféricos equivalente) $\leq 2\mu\text{m}$; na área de geologia, argila é uma rocha, isto é, um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas não identificáveis visualmente; em mineralogia é designada como um mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados minerais argilosos.

Neste trabalho, aborda-se o uso de minerais argilosos visando obtenção de materiais híbridos através da interação com compostos orgânicos de funcionalidades específicas. Isso tem despertado interesse científico, pois as mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais como nos minerais argilosos puros.

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações ^[4]. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única fase.

A reação de silanização tem permitido o ancoramento de diferentes grupos funcionais em superfícies de sólidos inorgânicos, sendo uma rota efetiva para obtenção dos compostos denominados de materiais híbridos ^[5]. O desenvolvimento destes materiais vem despertando interesse dos pesquisadores, em diferentes áreas, entre elas o uso industrial ^[6]. As diversas superfícies que podem ser utilizadas são: polímeros orgânicos, como poliéster, poliamina e celulose, e os materiais inorgânicos como sílica, zeólito, vidro, argila, silicato, hidroxiapatita e uma variedade de óxidos metálicos ^[7-9].

A síntese de silicatos híbridos orgânico-inorgânicos pode ser realizada por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado na superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda, através do método sol-gel, cuja fase inorgânica quando formada, passa a incorporar, simultaneamente, um grupo orgânico em sua estrutura ^[10]. A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, como altas

estabilidades térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com aquelas que podem fazer parte das estruturas moleculares ancoradas ^[8].

Nessa direção, o presente trabalho detalha sobre reações de modificação superficial de uma argila, obtida da Empresa Armil na região do Rio Grande do Norte. A escolha desse sistema foi motivada pelo conhecimento do nosso grupo na síntese de sílicas amorfas modificadas utilizando tanto as rotas que usa uma matriz precursora e o processo sol-gel. Por outro lado, a possibilidade de sintetizar argilominerais modificados organicamente por meio de reações de silanização permite o desafio de entender esses sistemas e ampliar a pesquisa nessa área.

1.1 OBJETIVOS

Neste presente trabalho, foram desenvolvidas a obtenção e a caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de uma argila interestratificada através de reação de silanização utilizando-se diferentes agentes sililantes, visando aplicação como novos adsorventes.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ A síntese de matrizes de argila modificadas com grupos orgânicos derivados de agentes sililantes nitrogenados e enxofre, em que um estudo sistemático de fatores cinéticos como tempo e concentração dos reagentes foram avaliados, com o propósito de se estabelecer as condições de síntese em estado de equilíbrio;
- ✓ Caracterização dos novos materiais através das técnicas de difratometria de Raios X (DRX), termogravimetria (TG), espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV), análise elementar de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre (CHNS), ressonância magnética nuclear (RMN de Si²⁹) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- ✓ A aplicação dos novos sólidos produzidos na adsorção de cobalto em solução aquosa.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 Silicatos

A alta afinidade do silício pelo oxigênio explica a existência de um grande número de minerais de silicatos e compostos sintéticos silício/oxigênio, que são importantes em mineralogia, processamento industrial e no laboratório [3].

A classe dos minerais dos silicatos é a mais importante, superando todas as outras, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação [11].

As estruturas dos silicatos são baseadas em unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ com diferentes cargas negativas e números diferentes de átomos de oxigênio compartilhados [11]. Com isso, os tetraedros representados por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, podem

originar diferentes grupos de compostos. Dessa forma, os silicatos formam diferentes arranjos organizados em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais ^[11]. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 1.1. Dentre as diversas classes, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Também, inseridos nesta classe se encontram ainda os minerais argilosos, que são mais extensamente estudados e são o foco deste trabalho. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm, basicamente, alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos, como Fe, Ca, Na, K e outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água ^[12].

Tabela 1.1. Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 ^[10].

Classe	Arranjo dos Tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Compõe essa estrutura grupos de composição TO_4 , sendo que T representa um cátion em coordenação tetraédrica, normalmente, Si^{4+} , Al^{3+}

ou Fe^{3+} , que estão unidos entre si formando uma camada ou folha tetraédrica. A camada tetraédrica está constituída por hexágonos formados de seis tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres, apontando no mesmo sentido, conforme é mostrado na Figura 1.1.

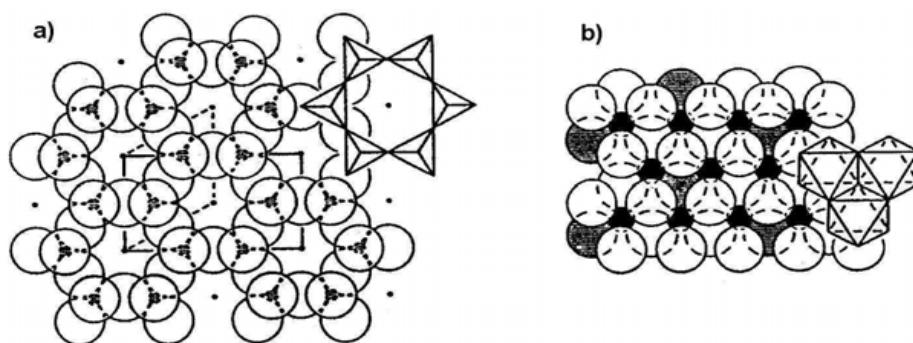
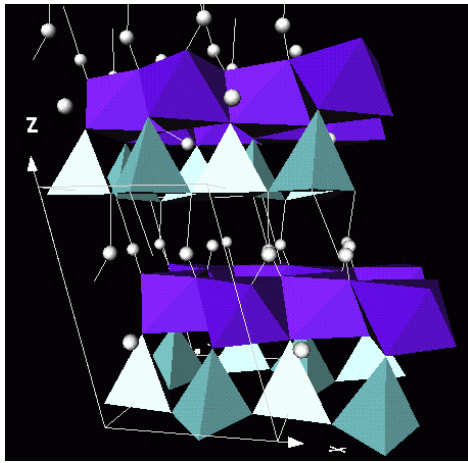
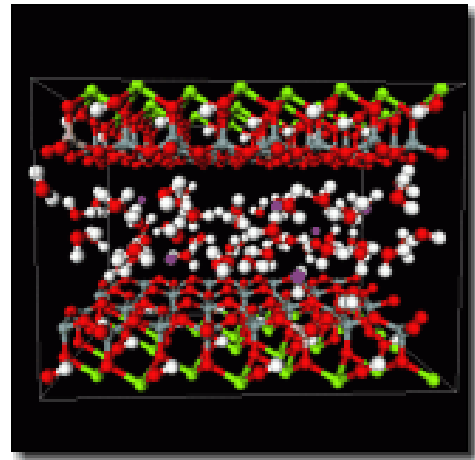


Figura 1.1. Constituintes dos filossilicatos: a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxilas no interior ^[10].

Cada uma dessas camadas poderá unir-se uma a outra, como, por exemplo, unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando em sentido oposto em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1, apresentada na Figura 1.2. Um outro arranjo poderá ser obtido pela união de duas camadas tetraédricas com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1, como é observado na Figura 1.2.



(a)



(b)

Figura 1.2. Estrutura dos filossilicatos do tipo: a) 1:1 e b) 2:1.

A menor unidade estrutural contém três octaedros. Se todos os três estão ocupados com o cátion octaédricamente coordenado em seu centro, a camada é classificada como trioctaédrica. Se apenas dois dos octaedros estão ocupados e o terceiro está vago, a camada é classificada como dioctaédrica ^[12].

Os filossilicatos estão, portanto, classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito grupos. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar ^[12], conforme a Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo da lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo (Subg) e exemplos das espécies (Esp) ^[10].

Tipo	Grupo	Subg	Esp
1:1	Sepertina-Caulin X~0	Sepertina Caulin	Crisotila, Antigorita Caulinita, Nacrita
2:1	Talco - Pirofilita X~0	Talco Pirofilita	Talco, Willemseita Pirofilita
	Esmectita X~0,2-0,6	Saponita Montmorillonita	Saponita, Hectorita Montmorillonita, Beidelita
	Vermiculita X~0,2-0,6	Trioctaédrica Dioctaédrica	Vermiculita Trioctaédrica Vermiculita Dioctaédrica
	Mica X~1	Trioctaédrica Dioctaédrica	Biotita, Lepidolita
	Mica X~2	Trioctaédrica Dioctaédrica	Muscovita, Paragonita Clintonita
	Clorita X~Variável	Trioctaédrica Dioctaédrica Di, Trioctaédrica	Margarita Chamosita Donbassita Sudoita
2:1	Sepiolita-Paligorsquita X~Variável	Sepiolita Paligorsquita	Sepiolita Paligorsquita

1.2.2 Minerais argilosos

As parcelas mais ativas do solo são aquelas em estado coloidal e existem dois tipos distintos de matéria coloidal, orgânico e inorgânico, misturados entre si. O tipo orgânico está representado sob forma de humo e o inorgânico acha-se presente quase sempre sob a forma de minerais argilosos das diversas formas ^[13].

A designação genérica de minerais argilosos é atribuída essencialmente a silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio em alguns minerais e que, em alguns casos, incluem elementos alcalinos ou alcalino-terrosos como constituintes essenciais ^[13]. O principal grupo dos filossilicatos são os minerais argilosos. A maioria deles contém hidroxila, que confere peculiaridades estruturais que são de grande importância na determinação de suas propriedades ^[14].

Na maioria dos casos, os minerais argilosos são os constituintes predominantes da fração argilosa do solo. Os minerais argilosos mais freqüentes nos solos são, principalmente, minerais dos grupos da caulinita, da montmorilonita e das ilitas. Além destes, encontram-se também em razoável proporção, em certos solos, minerais de outros grupos: cloritas, vermiculitas e minerais de camada mista ^[13].

Existe ainda uma subdivisão para os argilominerais em duas classes gerais:

a) Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelares: são compostos bidimensionais, e apresentam características específicas, entre elas, à de possuírem superfícies como representantes de sua estrutura completa. Os silicatos possuem várias subdivisões dos tipos 1:1 ou difórmicos. As Camadas 2:1 ou trifórmicos une-se duas camadas

tetraédricas e uma octaédrica central em forma de sanduíche, existem também camadas do tipo 2:2 ou 2:1:1 ^[13].

b) Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa: são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado atapulgita. São minerais do tipo 2:1, mas as camadas são descontínuas ao longo do eixo X. Esses materiais não apresentam nenhuma possibilidade de expansão. As argilas fibrosas são efetivos agentes incrementadores da viscosidade, pois as fibras arranjam-se em emaranhados, ou seja, em forma de fitas levando a gelificação das dispersões onde estão contidas. Contudo, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar ^[14].

1.2.2.1 Montmorillonita

A montmorillonita é um dos minerais argilosos mais abundantes e investigados. Ela foi encontrada, primeiramente em Montmorillon na França em 1874 ^[1]. Este argilomineral faz parte da família das esmectitas que são dioctaédricas ^[2], sendo um filossilicato do tipo 2:1 com estrutura lamelar apresentando duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica central, ambas contínuas, representada mais detalhadamente na Figura 1.3.

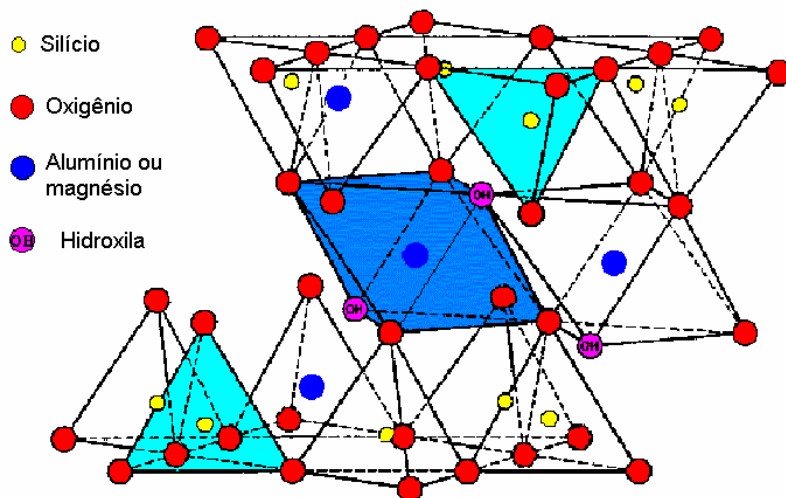
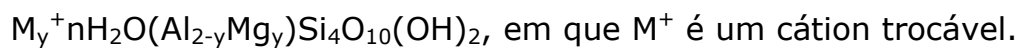


Figura 1.3. Estrutura da Montmorillonita.

A composição química da célula unitária da montmorillonita é a seguinte:



Na estrutura da montmorillonita ocorrem substituições isomórficas, nas camadas tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} , enquanto que na camada octaédrica pode ser substituído Al^{3+} por Fe^{3+} ou Mg^{2+} . Essas substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e/ou na octaédrica geram um desequilíbrio de cargas negativas nas camadas que são neutralizadas com cátions trocáveis, principalmente, por Ca^{2+} , Na^{1+} , Mg^{2+} [2].

1.2.2.2 Illita

A illita é predominantemente dioctaédrica, tal modelo compreende duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica central em forma de sanduíche, ou seja, um filossilicato do tipo 2:1, mas difere da muscovita ideal tendo uma média maior de íons de Si^{4+} , Mg^{2+} e moléculas de águas e também por apresentar menor teor de íons de K^{1+} no espaço interlamelar

[15a]. A maioria das substituições ocorre nas camadas tetraédricas onde o Si^{4+} é substituído por íons de Al^{3+} , conduzindo a um desequilíbrio na superfície planar. Este desequilíbrio é principalmente compensado pelos íons de K^{1+} que ocupam o espaço interlamelar entre as duas camadas adjacentes. Neste caso em geral, as moléculas de águas e os eletrólitos não podem penetrar o espaço interlamelar, e só a superfície externa do tactoidal está disponível para interação com as soluções e outras partículas dos argilominerais [15b]. A ilustração da estrutura da illita na Figura 1.4.

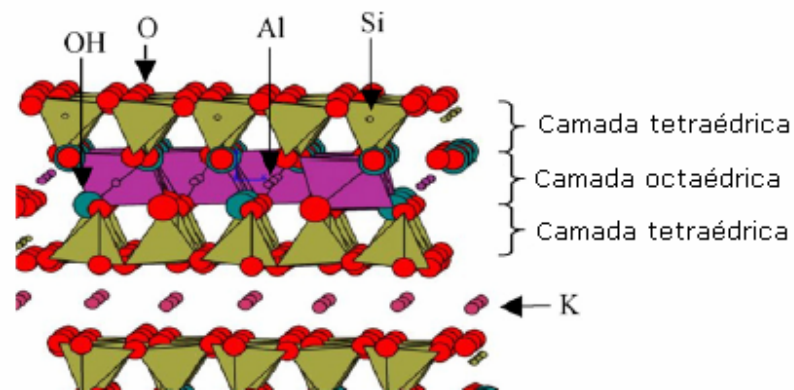


Figura 1.4. Estrutura da illita [15c]

1.2.2.3 Caulinita

A Caulinita é um argilomineral dioctaédrico, sendo um filossilicato do tipo 1:1 com estrutura lamelar apresentando uma camada tetraédrica seguida por uma camada octaédrica. As lamelas são ligadas por pontes de

hidrogênio entre o oxigênio basal dos tetraedros e os grupamentos hidroxila da camada octaédrica. A caulinita é bastante abundante, em terras e sedimentos ^[16], onde é representada mais detalhadamente na Figura 1.5.

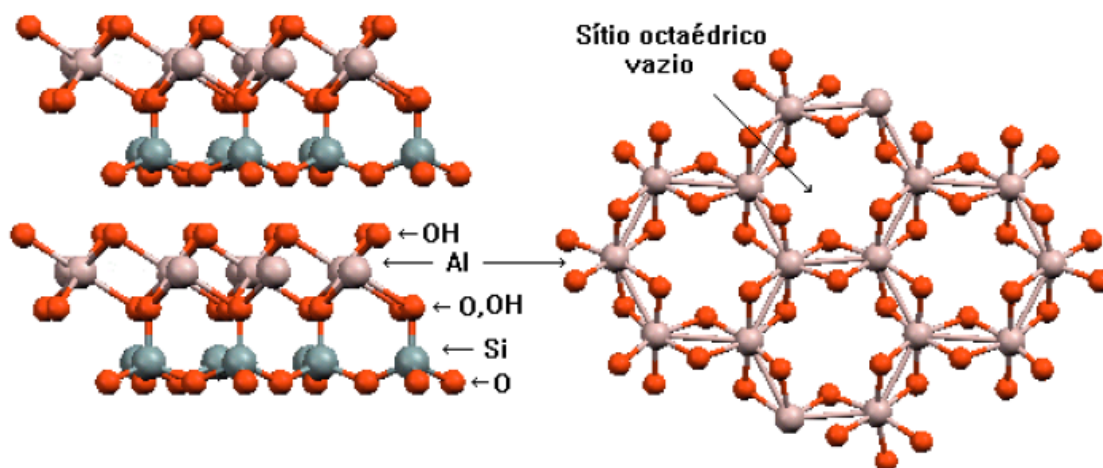


Figura 1.5. Estrutura da caulinita.

Na estrutura da caulinita pode haver algumas substituições isomórficas, tal como na camada octaédrica geralmente esta ocupada por Al^{3+} , podendo ser trocados pelos cátions Mg^{2+} ou Fe^{3+} enquanto que a camada tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} ^[17]. Essas substituições isomórficas na camada tetraédrica e/ou na octaédrica geram um desequilíbrio de cargas negativas nas camadas que são neutralizadas com cátions trocáveis, principalmente, por Ca^{2+} , Na^{1+} , Mg^{2+} .

1.2.3 Argilas Interestratificadas

As argilas interestratificadas compreendem um número relativamente pequeno comparado ao grande número de possibilidades. O termo interestratificado é descrito no geral para as estruturas das argilas, na qual

ocorre o empilhamento vertical de duas ou mais espécies de camadas. Possuem espécies lamelares com mais de dois componentes e com a mesma classificação octaédrica, este resultado pode ser prejudicado por causa da dificuldade em identificar a mistura das folhas octaédricas ^[15a].

Na interestratificação ao acaso não existe ordenação das lamelas, resultando em uma identificação bem mais difícil, enquanto que as ordenadas com uma seqüência de empilhamento periódico é facilmente determinável por difração de raios-X com tratamentos térmicos e químicos adequados. Um terceiro tipo compreende a interestratificação parcialmente ordenada que está entre os dois casos anteriores. A variedade mais comum é a ordenada envolvendo uma alternância regular de dois tipos de lamelas ABABAB. Algumas estruturas ganharam nomes específicos, tais como rectorita (muscovita-montmorillonita), tosudita (dioctaédrica clorita-smectita), aliettita (talco-saponita), entre outras. As espécies interestratificadas ao acaso são classificadas de acordo com os tipos das camadas envolvidas, como por exemplo, illita-montmorillonita. Os argilos interestratificados regulares e irregulares constituídos com duas camadas estruturais tipo básicas, designadas por A e B, ^[15a] são apresentados esquematicamente Figura 1.6.

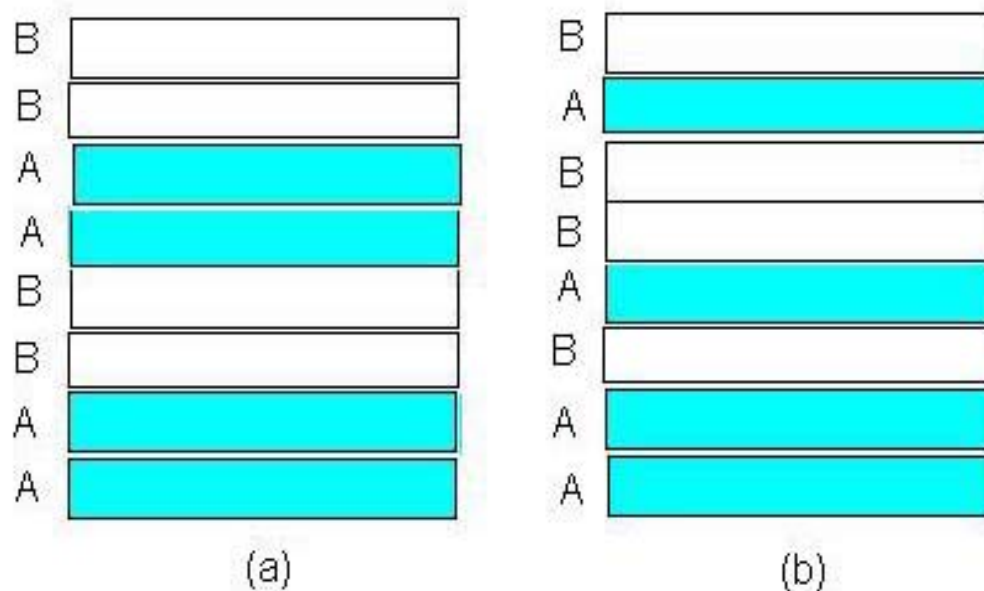


Figura 1.6. Representação da ocorrência de uma argila com interestratificação com dois argilominerais do tipo A e B na forma (a) regular e (b) irregular.

1.2.4 Reações de modificação dos argilominerais

Nas últimas décadas, aumentou consideravelmente a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, constituindo-se assim em uma alternativa para a obtenção de compostos com habilidade para o desempenho de funções variadas ^[18]. A síntese de materiais híbridos pode ser feita por vários métodos, como: i) adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte; ii) construção de moléculas orgânicas em várias

etapas dentro dos poros de um suporte; iii) imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente; e iv) síntese direta formando um produto final ^[19-21].

Um leque amplo de reações tem sido utilizado para obter superfícies híbridas envolvendo processos em uma única etapa ou em uma seqüência.

O objetivo dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, tais como: altas estabilidades térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com as propriedades do grupo orgânico ^[22]. O material, assim sintetizado, reflete na sua capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas. Um exemplo clássico poderia ser a utilização dessas matrizes em adsorção bioseletiva. A idéia é a utilização de um suporte compatível como à água, sendo inerte e mecanicamente durável. Desse modo, os primeiros materiais utilizados foram celulose e agarose por serem compatíveis com biomoléculas, enquanto que outros materiais como os plásticos foram descartados por serem hidrofóbicos e desnaturarem a proteína. Entretanto, a celulose, por ser muito heterogênea, e a agarose, por ser compressível sobre altas pressões ou em colunas largas, foram também descartadas para esse fim. Assim, a proposta mais viável foi o emprego de matrizes inorgânicas modificadas com grupos de funcionalidades específicas, por se mostrarem com bom desempenho para cromatografia líquida de alta eficiência, operando tanto em alta como em baixas pressões ^[23].

As reações que ocorrem no espaçamento interlamelar resultarão em híbridos de intercalação, geralmente ocorrendo em filossilicatos expansíveis ^[24,25]. Apesar disso, a obtenção de materiais de intercalação já foi realizada com sucesso em silicatos não expansíveis como, por exemplo, em caulinita,

cuja primeira reação de intercalação foi feita na década de setenta com sais de potássio, rubídio, célio, amônio e derivados de ácidos carboxílicos [26]. Em seguida, as intercalações de compostos orgânicos, tais como, uréia, formamida, metilformamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e hidrato de hidrazina, também foram realizadas com êxito [27-29]. Enquanto que os filossilicatos expansíveis como as esmectitas, ocorrem várias reações no espaço interlamelar envolvendo processos de troca iônica ou intercalação de moléculas neutras, complexos metálicos, polímeros ou organocátions têm sido reportadas [30-35]. Conseqüentemente, uma grande diversidade de reações e novos materiais podem ser explorados. Devido à complexidade e extensão dos estudos sobre modificações de superfícies de vários suportes, o enfoque aqui será limitado às reações de silanização.

A reação de silanização consiste em utilizar um agente sililante direcionando a imobilização no suporte. Conseqüentemente, após uma série de reações, o agente sililante é imobilizado na superfície do suporte. Durante o processo de imobilização, a nova superfície recebe o nome de organofuncionalizada [36].

As reações de silanizações podem ocorrer em diferentes suportes desde superfícies de óxidos [37], fosfatos [38,39] até polímeros orgânicos [40]. O suporte principal e mais amplamente estudado é a sílica-gel por apresentar excelentes propriedades químicas e físicas [37].

Os silanos organofuncionalizantes mais usados são do tipo bifuncional: $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, sendo R um radical alquila e X é uma função do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $NH(CH_2)_2NH_2$, entre outros. Na interação com o agente, a superfície passa a ser recoberta, com a formação de ligação covalente Si-C [41].

As reações de silanização podem ocorrer em meio aquoso e não aquoso. No meio aquoso, o método é impróprio por não ter um amplo

domínio da polimerização em solução, resultando em revestimentos não reprodutíveis das superfícies.

No meio não aquoso, depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentemente com o agente sililante, essas ligações podem ser: ligações monodentadas, bidentadas ou tridentadas, porém as ligações mais comuns são as monodentadas e as bidentadas ^[42], ilustradas na Figura 1.7.

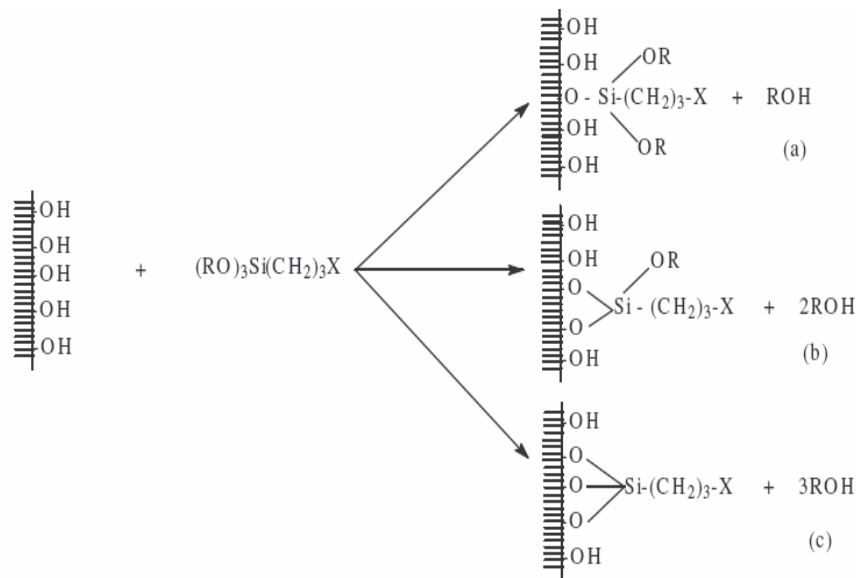


Figura 1.7. Diferentes formas de ligações covalentes em um suporte: a) monodentadas, b) bidentadas e c) tridentadas ^[6].

Nas reações de silanização, o ancoramento do agente na superfície pode ser através de duas diferentes metodologias denominadas de método heterogêneo (rota A) ou método homogêneo (rota B), ilustrados na Figura 1.8. Pelo método heterogêneo, primeiramente, promove-se a reação entre o suporte e o agente sililante, que é depois modificado pelo substituinte

nucleofílico, com o intuito de obter a molécula desejada sobre a superfície, conseqüentemente, formando o produto modificado ^[43]. Enquanto que, o método homogêneo ou rota B ocorre inicialmente à substituição na molécula desejada, e em seguida o ancoramento do agente sililante modificado na superfície do sólido.

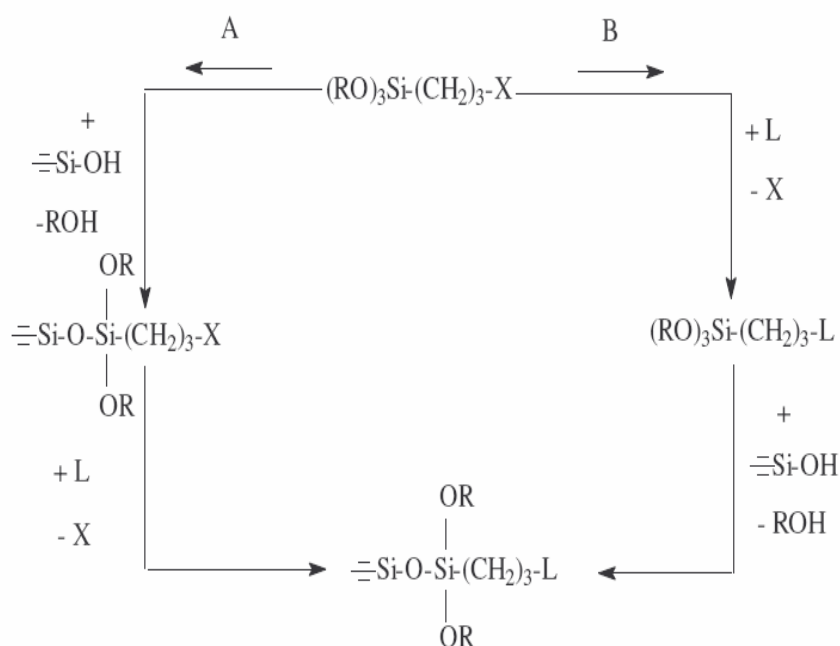


Figura 1.8. Ilustração dos dois caminhos para realização das reações de silanizações pelas rotas: a) heterogênea e b) homogênea ^[10].

As reações de silanização de argilominerais e silicatos sintéticos têm sido realizadas em número reduzido se comparadas com a sílica gel e as sílicas mesoporosas.

Nessa direção, foi realizada a silanização de alguns silicatos como de uma montmorillonita natural e uma fluorohectorita sintética com aminopropiltrióxissilano sendo os produtos obtidos caracterizados por infravermelho, DRX, TG e RMN de Si ²⁹ ^[44]. Os resultados indicaram que o

agente sililante foi intercalado adotando um arranjo em bicamada na montimorillonita e em uma camada na fluorohectorita sugerindo uma grande dependência entre a natureza do sólido e os produtos da reação.

Uma amostra sintética de magadeíta foi silanizada com aminopropiltrimetoxissilano após intercalação prévia de cátion de amônio cujas reações indicaram a entrada do agente sililante na região interlamelar após caracterização por DRX, IV, e RMN de Si ²⁹ [45].

Um procedimento similar foi adotado na silanização de bentonita com alquilclorosilanos após intercalação de íon Keggin. A reação envolveu grupos silanóis da bentonita sendo um novo organo sólido como excelente adsorvente para diversos compostos orgânicos, principalmente aromáticos [46].

Um método alternativo de silanização tem sido aplicado com o tratamento ácido, na qual se combina com a solução do silano na reação com alguns silicatos de natureza fibrosa, como paligorsquita, sepiolita e crisotila, cujos resultados foram revisados recentemente [47]. Os dados coletados mostraram que a entrada do ácido clorídrico 6M provoca a lixiviação parcial dos cátions octaédricos e induz a formação de grupos silanóis. A revisão aponta uma série de silanos monofuncionais contendo grupos metil, fenil, vinil e alquil silil que foram imobilizados em crisotila pelo método da co-hidrólise. Foi verificado que dependendo do tipo de material de partida e do agente sililante apenas parte das unidades poliméricas poderá ser covalentemente ligada ao sólido sendo a fração não ligada removida por benzeno quente. Na ausência do ácido, um mecanismo diferente prevalece ocorrendo a incorporação direta covalentemente do silano.

Uma metodologia utilizada com uso de ácido tem sido a hidrólise de misturas de agentes sililantes formando uma espécie de sílica organofuncionalizada, que é então misturada com o argilomineral pré-

expandido ^[48a,b]. Esse tipo de procedimento tem originado argilominerais pilarizados com porosidade controlada, dependendo principalmente da razão molar entre os silanos.

Reações similares de silanos na presença de água em quantidade estequiométrica, com ou sem a presença de ácido, utilizando montmorillonita, laponita e fluorohectorite têm sido aplicadas para a síntese de monólitos transparentes para fins óticos ^[49a]. Uma outra metodologia foi adotada para silanização da laponita utilizando um ácido fraco como o ácido acético ^[49b].

Um aspecto que foi considerado em reações de silanização foi o efeito do solvente na reação do silano, aminopropiltrióxissilano sob vários solventes em que se verificou a dependência da energia da superfície do solvente utilizado, processos diferentes podem ocorrer como, adsorção física do silano, e sua imobilização na superfície externa ou interna. As alterações nos sólidos foram acompanhadas por DRX e TG ^[50].

Por outro lado, a preocupação na caracterização desses sistemas tem sido objeto de investigação. Nessa direção, sepiolitas tratadas com alguns alquilclorosilanos e aminoalquilssilano foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, observando-se o desaparecimento ou o deslocamento das bandas de estiramento OH com as reações de silanização ^[51]. As mudanças das propriedades eletro cinéticas foram acompanhadas por medidas de potencial zeta das partículas em função do pH. Foi observado que o tratamento da sepiolita com aminopropiltrimetoxissilano causou a mudança do ponto isolétrico de 7,8 da matriz pura para 9,7. Enquanto que, as organosepiolitas derivadas de cloroalquilsilanos tiveram os pontos isolétricos em regiões mais acidificadas, nesse caso 5,2 e 5,6.

Alguns exemplos que podem ser citados envolvendo a silanização de filossilicatos em atmosfera inerte são silanização do talco com

alcoxissilanos aminados de cadeia crescente, aplicados na imobilização de porfirinas ^[52], a reação da paligorsquita com silanos de funcionalidades variadas ^[53] e um argilomineral com aminopropiltrimetoxissilano ^[54], visando aplicação como agente de reforço para síntese de nanocompósitos com polímeros.

1.2.5 Adsorção em superfícies sólidas

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, podendo ocorrer de acordo com as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada, a quimissorção ou a fisissorção ^[55].

O processo de adsorção ocorre geralmente quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. O adsorbato é um gás ou um soluto que está dissolvido num solvente pelo qual a matriz possui certa afinidade ^[55].

No processo de adsorção, a força entre as ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos, moléculas ou espécies), que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido.

Na adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Já na adsorção química, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo à formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (superfície). Por isso, o adsorvente e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade única ^[55]. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é preso à superfície de um sólido adsorvente

através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

1.2.5.1 Isotermas de adsorção

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade do adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e plotada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida como isoterma de adsorção.

Genericamente, as isotermas de adsorção, sólido – solução pode ser classificada baseada na forma inicial da isoterma, segundo sistema desenvolvido por GILLES ^[56], em quatro classes: S, L, H, e C, que são classificadas em subgrupos dependendo do comportamento em concentração mais alta, conforme ilustrado na Figura 1.9.

A caracterização de cada uma dessas classes:

L (Langmuir): Concavidades para baixo, são as mais comuns e representam adsorção em monocamadas.

S: Côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

H: Representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.

C: Comum em adsorventes microporosos, possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

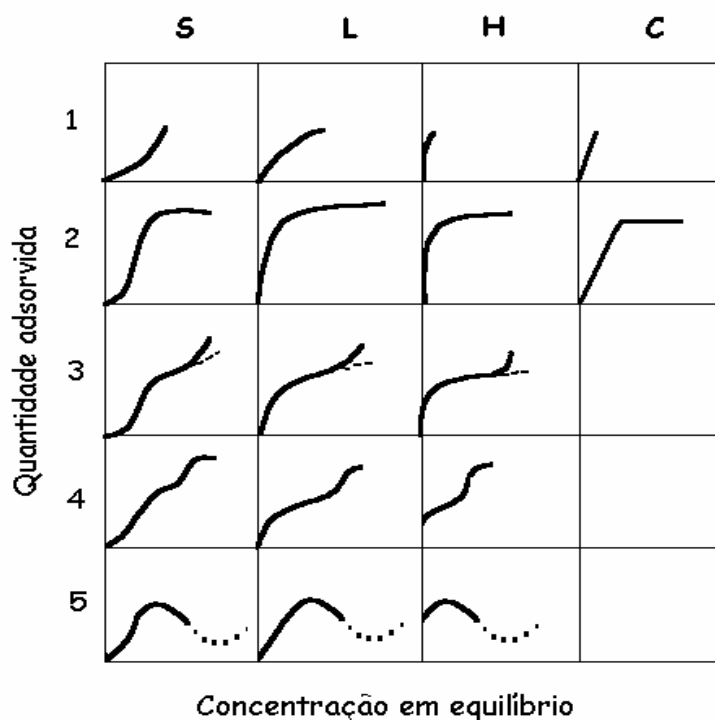


Figura 1.9. Classificação das isotermas segundo Gilles ^[56].

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações é para o sistema sólido/gás, que é conhecida como isoterma de Freundlich. Porém, a mais recente são as isotermas de Langmuir ^[55] e BET (Brunauer, Emmett e Teller) ^[55].

O modelo Langmuir admite que a superfície do sólido consiste de um certo número de sítios ativos, onde cada espécie adsorvida interage apenas com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície ^[55].

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente forma um sistema que pode ser definido pelas grandezas que aparecem na relação:

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m} = \frac{V\Delta C}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, N_f é a quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente em gramas; ΔC é a variação na concentração do soluto antes (C_i) e após a adsorção C_f , ou seja, $\Delta C = (C_i - C_f)$, e V é o volume total da solução.

Para um sistema em equilíbrio, N_f é função da fração molar X_s e da temperatura. Na prática, os experimentos são realizados a temperatura constante, assim, o valor de N_f é função somente da fração molar da solução, $N_f = f_T(X_s)$.

Considerando o sistema no equilíbrio, à temperatura de 298 K e a volume constante, o processo de adsorção de um soluto, em solução, por um sólido adsorvente é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície.

A constante de equilíbrio, K , pode ser dada por:

$$K = X_1^\sigma X_2' / X_1' X_2^\sigma \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo X_1^σ e X_2^σ as concentrações em termos de frações molares em mol do soluto e do solvente na superfície adsorvente; X_1' e X_2' as frações em mol do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas pelas atividades do soluto a_1 e do solvente a_2 , para soluções diluídas.

$$K = X_1^\sigma a_2 / X_2^\sigma a_1 \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo este tratamento restrito a soluções diluídas, a_2 é praticamente constante. Assim pode-se escrever:

$$K_e = K/a_2 \quad \text{Equação (4)}$$

Observando que $X_1^\sigma + X_2^\sigma = 1$, a equação 4, pode ser descrita como:

$$X_1^\sigma = K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad \text{Equação (5)}$$

Substituindo X_1^σ por N_f/N_s , onde N_f é quantidade de soluto por grama de adsorvente, a cada concentração de equilíbrio, e N_s é o número de sítios propícios a adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido por grama do adsorvente, pode-se escrever a equação 6 como:

$$N_f = N_s K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad \text{Equação (6)}$$

Em soluções diluídas a atividade (a_1) pode ser substituída por X_s (fração molar do soluto no sobrenadante). Desta forma, espera-se uma proporcionalidade entre N_f e X_s , porém à medida que X_s aumenta, N_f tenderá para o valor limite da capacidade de adsorção N_s e a partir daí N_s torna-se constante.

O valor de K_e é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e estar relacionada diretamente com a constante de equilíbrio K .

Considerando uma aproximação com a condição ideal e trabalhando algebricamente a equação 6 obtém-se a equação 7, conhecida como equação de Langmuir.

$$\frac{X_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad \text{Equação (7)}$$

O número de sítios ativos (N_s) e a constante de equilíbrio da reação (K_e) são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Uma outra forma da equação (7) é utilizá-la substituindo a grandeza X_s por C_s (concentração molar do soluto na solução sobrenadante), ficando com a forma:

$$\frac{C_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{C_s}{N_s} \quad \text{Equação (8)}$$

1.2.5.2 Argilominerais como trocadores e adsorventes

Os argilominerais têm capacidade de trocar de íons, que podem estar fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina. A reação de troca envolverá a substituição dos íons originais no argilomineral por outros em solução aquosa, sem que isso venha trazer modificação da sua estrutura ^[57]. A capacidade de troca iônica é uma propriedade importantíssima para os argilominerais, pois os íons substituídos influem significativamente sobre suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem ser modificadas as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela troca de um íon adsorvido e estes podem ser orgânicos e/ou inorgânicos ^[58].

A capacidade de troca iônica de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura do argilomineral, das ligações quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênios por hidroxilas ^[59]. As interações da superfície da argila com moléculas orgânicas também dependem de seu caráter anfifílico. Uma interação fraca impede qualquer

processo catalítico, enquanto uma interação muito forte dos produtos orgânicos com a superfície provoca uma dessorção muito lenta ou impossível. Desse modo, conclui-se que a natureza amfifílica da superfície pode ser manipulada por uma escolha apropriada da troca iônica.

Nem todos os cátions podem ser trocados com a mesma energia e o mesmo íon pode não estar ligado à estrutura cristalina pela mesma força em todos os argilominerais. Os cátions são agrupados em uma série de troca iônica, contudo essa faixa varia conforme o argilomineral, em ordem decrescente foi observado a série: Li^{1+} , Na^{1+} , K^{1+} , Rb^{1+} , Cs^{1+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . A facilidade da substituição varia com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração do íon adsorvido, a dimensão do íon, a hidratação, a natureza do ânion e outros fatores^[60a].

A troca de ânions tem poucas informações, principalmente devido a instabilidade de alguns argilominerais no percurso de suas reações químicas de troca aniônica. Essa troca pode ser o resultado de ligações quebradas nas bordas das partículas do argilomineral e também à substituição de hidroxilas. Os ânions como fosfato e sulfato, apresentam tendência particularmente forte para reagir com alguns argilominerais, devido à organização geométrica favorável da sua estrutura como as camadas dos argilominerais^[60b].

Apesar das reações de troca iônica em argilominerais serem conhecidas de longo tempo, recentemente diversos destes sistemas foram investigados envolvendo vermiculita, montmorillonita, caulinita, bentonita, entre outros^[61-67].

A adsorção na superfície dos argilominerais ocorre quando há a junção entre o adsorvedor e o adsorbato^[68]. As argilas já possuem naturalmente uma alta área superficial, porém essas áreas superficiais podem aumentar ainda mais através de um tratamento ácido ou alcalino

[69], utilizando altas concentrações dos reagentes e, normalmente, a temperaturas elevadas.

A adsorção de metais é um processo complexo que envolve dois diferentes mecanismos básicos: adsorção de substituição catiônica e adsorção específica que é baseado em reações de adsorção dos grupos hidroxilas da superfície e das extremidades que é mais seletivas e irreversíveis [70]. Um parâmetro importantíssimo é a variação do pH da solução do metal, especificamente do Pb^{2+} porque pode indicar o mecanismo de adsorção sobre a paligorsquita. Medido o pH poderá ser conhecido o mecanismo de adsorção [71].

Os minerais argilosos, tal como talco, caulinita, esmectitas e minerais argilosos fibrosos estão entre os minerais mais usados como adsorventes para fins ambientais e na medicina. Assim, a adsorção envolve um número considerável de espécies de naturezas distintas e com propriedades peculiares entre eles, compostos poluentes, enzimas e fármacos [72-80].

2.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Reagentes

O argilomineral utilizado foi proveniente da região de Oeiras-PI concedidas pela Empresa Arnil, situada na cidade de Parelhas-RN.

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão descritos a seguir:

Os agentes sililantes usados nas reações de modificações da argila foram:

- Mercaptopropiltrimetoxissilano (ACRÕS) $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 3-Aminopropiltriethoxissilano (ALDRICH) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
- Propiletileldiaminotrimetoxissilano (ACRÕS)
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

Os solventes utilizados nas diversas reações de silanização foram:

- Xileno P.A (QEEL) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
- Álcool etílico P.A (QEEL)

Foram utilizados, os seguintes reagentes sem purificação prévia:

- Ácido clorídrico P. A (MERCK)
- Peróxido de hidrogênio P.A (MERCK)
- Ácido cítrico (MERCK)
- Cloreto de sódio P.A (CARLOS ERBA)
- Acetato de sódio (MERCK)

2.2 Purificação da argila

2.2.1 Eliminação da matéria orgânica

A argila em seu estado natural pode conter material orgânico, como madeira, material em decomposição e outros, em grandes quantidades, o que não interessa, uma vez que, esses materiais poderiam interferir nas reações futuras que a argila será submetida. Os materiais orgânicos podem ainda produzir alargamento dos picos no difratômetro de raios-X. Esta matéria orgânica pode ser removida quimicamente utilizando um agente oxidante.

Inicialmente pesou-se 200 g da argila, que foi lavada com água deionizada e em seguida seca por dois dias à temperatura ambiente, depois foi adicionada a esta argila sob agitação, 200 cm³ de uma solução tampão de acetato de sódio, pH 5,0, mantendo-se a agitação aqueceu-se a solução à temperatura de, aproximadamente, 313 K. Foram então adicionados 120 cm³ de peróxido de oxigênio 100 volumes, e manteve-se as condições de agitação e aquecimento por três dias, para a matéria orgânica ser eliminada. Após esse tempo, a mistura foi centrifugada e lavada três vezes com água deionizada.

2.2.2 Eliminação do óxido de ferro

Os óxidos de ferro podem ser removidos quimicamente. Partindo-se da amostra de argila obtida anteriormente, adicionou-se 150 cm³ de solução de HCl 0,15 mol dm⁻³, a mistura foi retirada e aquecida a uma temperatura de 313K. Após 2 h, adicionou-se 0,4g de NaCl. A mistura foi centrifugada e o

sólido obtido foi tratado com 150 cm³ de ácido cítrico na concentração de 100 g dm⁻³ a 313 K sob agitação durante 2 h. O mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes. Finalmente, a argila foi centrifugada.

2.2.3 Argila monoîônica

A argila obtida anteriormente foi suspensa em uma solução de NaCl 1,0 mol dm⁻³, durante 7 h, sob agitação a, uma temperatura de 313 K. Em seguida, o material obtido foi centrifugado por mais duas vezes. Finalmente, a argila foi centrifugada mais 4 vezes com água deionizada até o teste de cloreto negativo, seca na estufa a uma temperatura de 333 K e submetido, à secagem, sob vácuo, à temperatura ambiente por pelo menos 24 h.

2.3 Rota de síntese da argila modificada organicamente

Na funcionalização da argila, 4,0 g do sólido ativado ao vácuo, sob 323 K, foram acrescentados 5,0 cm³ do agente sililante, nas quais foram utilizados, respectivamente, aminopropiltriétoxissilano-(SIL1), propiletlenodiaminotrimetoxissilano-(SIL2) e mercaptopropiltrimetoxissilano-(SIL3) em 150 cm³ de xileno, em um balão de vidro de fundo redondo de três bocas com capacidade de 250 cm³. A suspensão foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio em 383 K durante um tempo pré-determinado de 48 h. Depois de fria, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com etanol e seco sob vácuo por 24 h a 323 K. As diversas matrizes obtidas foram denominadas como Arg1, Arg2 e Arg3 para os sólidos contendo os grupos aminopropil, propiletlenodiamino e mercaptopropil, imobilizados, respectivamente. A rota utilizada está esquematizada na Figura 2.1.

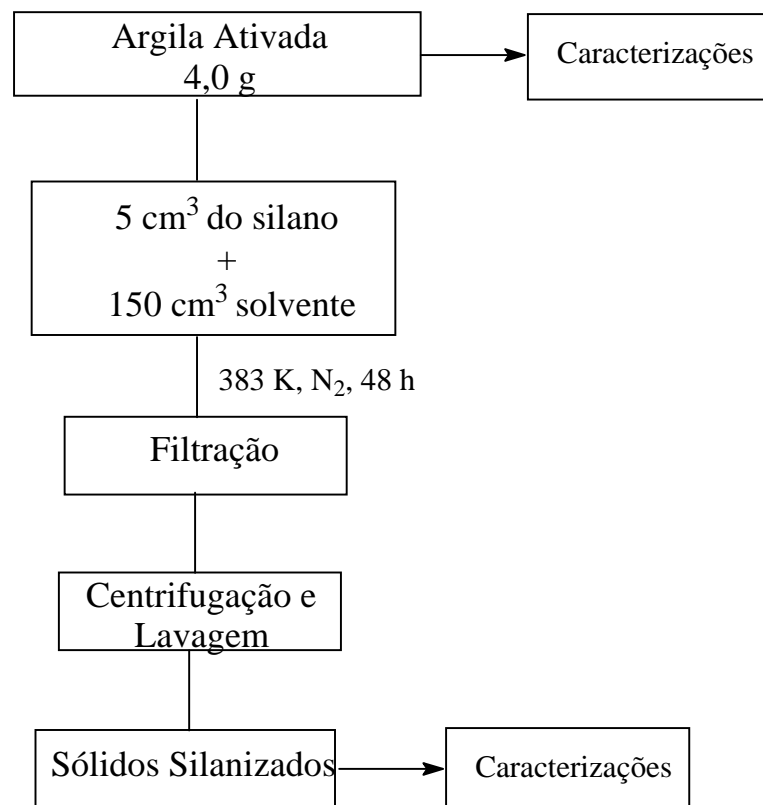


Figura 2.1. Representação esquemática do processo de silanização da argila precursora.

2.4 Caracterizações

2.4.1 Análise Química do Argilomineral

A análise química do sólido precursor foi realizada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, utilizando-se um instrumento da

Perkin-Elmer, modelo 5100. Para abertura, uma amostra de 5,0 g do sólido sofreu digestão em uma mistura de ácidos minerais (HF-HCl). O teor de silício foi determinado através de gravimetria pelo método da fusão com sódio.

2.4.2 Difratometria de Raios- X

As medidas difratométricas de Raios-X foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30KV e uma corrente elétrica de 20mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 1,4 a 50 graus. A radiação utilizada foi a CuK α . Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

Estas medidas foram importantes para identificar o tipo de argila obtida e avaliar as alterações na cristalinidade após as reações.

2.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB - Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr com 1% de amostra, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 32 acumulações. Esta técnica foi utilizada para caracterização estrutural dos grupos presentes na argila pura e nas suas formas modificadas.

2.4.4 Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio foram determinados usando um analisador de microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400.

2.4.5 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança, de marca Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, a uma razão de aquecimento programada em $0,16 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 300-1200K. Esta técnica foi utilizada para avaliação da estabilidade térmica da argila natural e modificada e confirmação das reações sugeridas.

2.4.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

Os espectros no estado sólido de RMN de ^{29}Si com polarização cruzada (CP) e rotação de ângulo mágico (MAS) foram obtidos no espectrômetro AC300/P Bruker a 121 MHz com a técnica HPDEC. Utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de relaxação de 60s e faixa de intervalo de -150 a 150 ppm.

Os espectros de RMN de ^{29}Si foram úteis para a avaliação da interação entre o silano e a argila.

2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio Jeol JSTM-300, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por

metalização em um instrumento de Plasma Science. Estas medidas foram importantes para elucidação da morfologia das partículas.

2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de íons de cobalto divalente foram obtidas utilizando o método em batelada resumido na Figura 2.2. A metodologia envolveu uma série de erlenmeyers contendo uma quantidade de 50 mg de cada sólido, em que foi suspenso em 20 cm³ da solução do respectivo cátion metálico a concentrações crescentes conhecidas. As suspensões foram colocadas em erlenmeyers e agitadas por 1h em um agitador orbital, termostatizadas a 298 ± 1 K e, em seguida, separadas por centrifugação a 4000 rpm por 25 minutos.

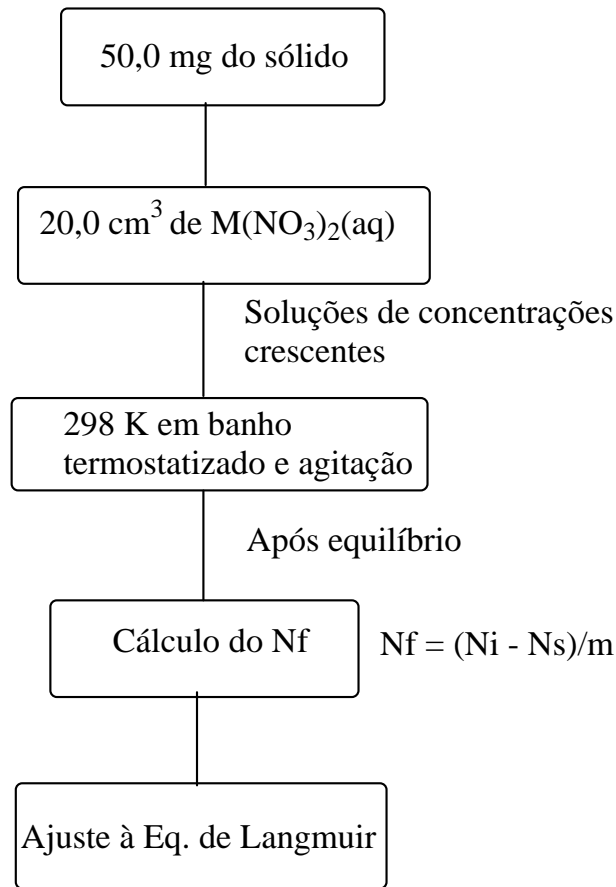


Figura 2.2. **Representação esquemática do processo de adsorção de cátions metálicos em solução aquosa sobre os sólidos.**

A quantidade de íons de cobalto inicial e após o equilíbrio foi determinado no Espectrofotômetro de Absorção Atômica em um aparelho da GBC modelo 908 A cujo, ensaio de calibração típico está ilustrado na Figura 2.3.

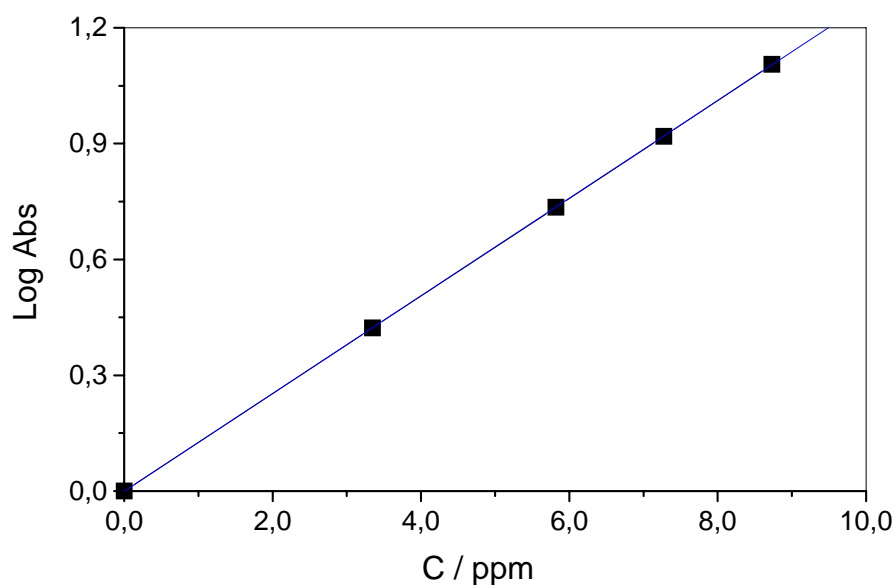


Figura 2.3. Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de cobalto (II) em solução aquosa.

As quantidades adsorvidas N_f foram calculadas aplicando a expressão:

$$N_f = \frac{N_i - N_s}{m} \quad \text{Equação (9)}$$

Em que, N_i , N_s e m são números de moles dos cátions no início, números de moles dos cátions no equilíbrio em solução e a massa em grama da argila, respectivamente.

Para o mineral precursor um mesmo processo foi repetido, porém foi observado que o intervalo de tempo superior para obtenção da isoterma de concentração em condições de equilíbrio exigiu um tempo superior que foi de 18 horas.

3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reatividade dos filossilicatos dos minerais argilosos deve-se, principalmente, à presença de grupos hidroxilas dispostos na superfície interna e externa. Esses grupos superficiais, normalmente, são do tipo M-OH em que M pode ser silício, alumínio, magnésio ou ferro. Assim, a reação de modificação envolverá a formação de nanocompósitos por reações de substituição do H do OH por um radical orgânico que atua como agente modificador.

3.1. Caracterizações

3.1.1. Composição Química do argilomineral

Na Tabela 3.1 está apresentado, a composição do argilomineral utilizado. Conforme se observa, os resultados sugerem que se trata de uma fase rica em alumínio, ou seja, esses dados são concordantes com a presença de uma argila rica em montmorillonita, illita e/ou caulinita que serão confirmados pelas demais análises principalmente o DRX.

Tabela 3.1 - Composição química do argilomineral natural

<i>Constituintes</i>	<i>Percentual</i>
SiO ₂	48,1
Al ₂ O ₃	25,5
Fe ₂ O ₃	2,17
MgO	2,24

3.1.2 Difratomia de Raios-X

A difratometria de raios-X foi utilizada para identificação, classificação e verificação da cristalinidade do argilomineral. Cada espécie de argilomineral é caracterizada por um tipo particular de estrutura e material interlamelar. Conseqüentemente, as reflexões basais oferecem o indício conveniente do argilomineral presente na amostra.

Os dados de difratometria de Raios-X estão apresentados na Figura 3.1 onde se observa que o argilomineral apresenta um pico inicial em $6,96^\circ$ correspondendo uma distância interplanar de 1260 pm, o segundo pico em $8,85^\circ$ cuja distância interplanar foi 1000 pm e o terceiro pico em $12,5^\circ$ correspondendo a distância de 710 pm ^[15a]. Esses dados são concordantes com a presença de uma argila interestratificada rica em montmorillonita, illita e caulinita com picos em 6,96; 8,85 e 12,5 indexados aos planos 001 dessas espécies, respectivamente.

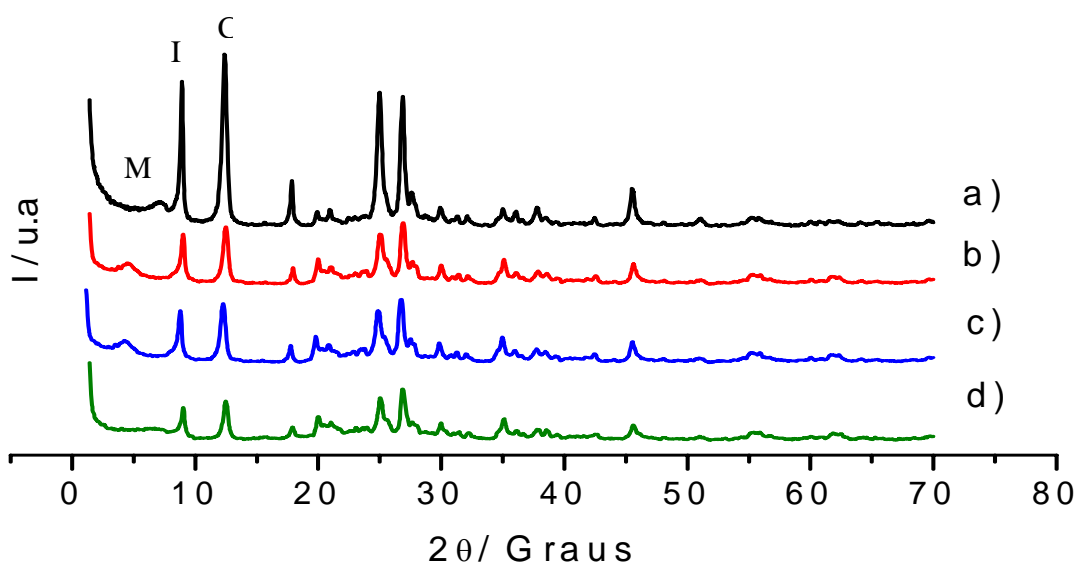


Figura 3.1. Dados de difratometria de Raios-X. (a) argila natural e suas formas modificadas com (b) aminopropil, (c) propiletlenodiamino e (d) mercaptopropil.

Para as amostras resultantes da silanização foram observadas mudanças significativas na intensidade dos picos. Esses dados sugeriram que houve alteração na cristalinidade dos sólidos após as reações de imobilização. Os difratogramas (Figura 3.1 b e c) mostram que há uma alteração na distância interlamelar de 1260 pm da montmorillonita para 1980 pm, sugerindo que o ancoramento dos grupos orgânicos ocorreu na região interlamelar desse argilomineral. No difratograma (Figura 3.1 d), o pico 001 da montmorillonita desapareceu em relação à amostra precursora indicando processo de deslaminação para essa a montmorillonita. Para as fases caulinita e illita não houve alteração dos picos 001 indicando uma imobilização apenas na superfície. Na Tabela 3.2 estão resumidos os valores referentes ao ângulo de difração e espaçamentos basais dos diversos sólidos estudados.

Tabela 3.2. Dados de DRX para o argilomineral natural e das formas organofuncionalizada.

Superfície	Plano	2 θ /Graus	d(pm)
		6,96	1260
Arg	001	8,85	1000
		12,5	710

		4,53	1980
Arg1	001	9,00	980
		12,5	710
		4,53	1980
Arg2	001	9,0	980
		12,5	710
		-	-
Arg3	001	9,03	980
		12,5	710

3.1.3. Análise Elementar de CHNS

O acompanhamento das reações de silanização foi realizado a partir dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes nas superfícies organofuncionalizadas. Partindo-se destes dados é possível determinar a quantidade das moléculas orgânicas ancoradas nas mesmas e estabelecer sobre a densidade dessas entidades imobilizadas.

Os resultados de análise CHNS estão apresentados na Tabela 3.3. Partindo-se destes percentuais foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorados na argila. Assim, pelos dados de análise elementar de nitrogênio e enxofre, verificou-se que 0,66, 0,48 e 0,88 mmol g⁻¹ de grupos aminopropil, propiletlenodiamino e mercaptopropil foram ancorados nas argilas silanizadas Argx (x = 1, 2 e 3), respectivamente. Esses resultados sugerem a efetividade das reações.

Os dados de análise elementar permitiram encontrar as relações C/N e C/S que informam se as cadeias orgânicas mantiveram-se intactas sob as condições de síntese e a forma de ligação do silício com a superfície.

Para a matriz Arg1, a relação C/N experimental foi 2,89 que concordam com uma relação teórica de 3C para 1N, indicando que o silício foi imobilizado de forma tridentada.

Para a Arg2, a relação C/N experimental foi de 2,95, a qual é concordante com 6C para 2N sugerindo uma imobilização bidentada do silício na superfície, ou excesso de material orgânico.

Para a matriz Arg3, cujo grupo é mercaptopropil, a razão C/S experimental foi 4,95 que sugere pela relação teórica C/S é 5,0 que há dois grupos metoxi não condensados na superfície, ou ainda um excesso de material orgânico resultante da lavagem.

Esses dados sugerem que houve uma imobilização efetiva dos silanos na superfície da argila, apesar dos valores estarem muito abaixo dos obtidos para outros filossilicatos silanizados nas mesmas condições. Esse fato pode estar relacionado à baixa disponibilidade dos grupos hidroxilas superficiais.

Tabela 3.3. Percentagens (%) para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidos nas superfícies das argilas modificadas obtidas através da análise elementar.

Sólido	C%	H%	N%	S%	Nf /mmolg ⁻¹	C/N (Exp)	C/N
Arg1	2,30	1,31	0,92	-	0,66	2,89	3,00
Arg2	3,36	1,73	1,33	-	0,48	2,95	3,00
Arg3	5,21	1,47	-	2,80	0,88	4,95	5,00

3.1.4. Espectrofotômetro de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos argilominerais puros e das suas formas modificadas pelos agentes sililantes estão representados na Figura 3.2. Os espectros na região do infravermelho tanto do argilomineral precursor como dos silanizados são bastante semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica dos sólidos.

A banda observada em 3698 cm^{-1} foi atribuída à fase vibracional de estiramento da superfície interna dos grupos hidroxilas ligados a cátions de Mg^{2+} , nas quais são característicos dos argilominerais caulinita e montmorillonita, enquanto que a banda em 3621 cm^{-1} referente ao estiramento dos grupos hidroxilas ligados a cátions de Al^{3+} . Essa banda indicou a presença de montmorillonita, illita e caulinita [81, 82,83].

Em 3672 e 3651 cm^{-1} aparecem às bandas das ligações vibracionais da superfície externa dos grupos hidroxilas da caulinita [82]. Enquanto, que a banda larga na região de 3452 cm^{-1} foi atribuída à vibração de estiramento das moléculas de águas de hidratação característica dos argilominerais montmorillonita, illita e caulinita [83,84].

A banda centrada em 1650 cm^{-1} que aparece em todas as amostras estudadas é referente à deformação angular da ligação vibracional das moléculas de águas de hidratação, presente no espectro das três espécies. A banda localizada em 1130 cm^{-1} foi atribuída à deformação vibracional fora do plano do grupo Si-O-Si exclusivo da montmorillonita e da illita, enquanto que a banda em 1040 cm^{-1} foi associada à deformação vibracional do grupo Si-O-Si no plano essa banda aparece no espectro das três espécies. A banda correspondente à deformação angular do grupo $\text{Al}_2\text{-OH}$ foi localizada em 912 cm^{-1} é característico do caráter dioctaédrico dos argilominerais estudados, porém esta banda é associada não somente a vibração $\text{Al}_2\text{-OH}$

da montmorillonita, mas também com a vibração da caulinita e da illita [81, 82, 84].

O pico em 793 cm^{-1} é característico da montmorillonita, illita e da caulinita, nas quais foram atribuídos ao modo de deformação angular do grupo Al-O-Si [85], enquanto que a banda em 834 cm^{-1} típico da montmorillonita e da caulinita. A banda em 697 cm^{-1} foi atribuído à presença do grupo Si-O-Si na amostra de caulinita e da illita. Em 754 cm^{-1} aparece um pico, similar no espectro da caulinita e da illita, referente à deformação do grupo Al-O-Si [82,83]. A banda em 538 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional de deformação da ligação Al-O-Si, e outra banda em 465 cm^{-1} referente à ligação Si-O-Si, estas bandas são características dos três argilominerais estudados.

Após a reação de silanização (Figura 3.2b a 3.2d), as bandas sofreram deslocamento para região de menor comprimento de onda com alteração na sua intensidade. Nesse caso, observou-se um deslocamento das bandas relativas à vibração do grupo OH estrutural para 3694 , 3660 e 3620 cm^{-1} .

Para os três novos sólidos verificou-se ainda o aparecimento de duas novas bandas de pequena intensidade em aproximadamente 2945 e 2890 cm^{-1} relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H [86].

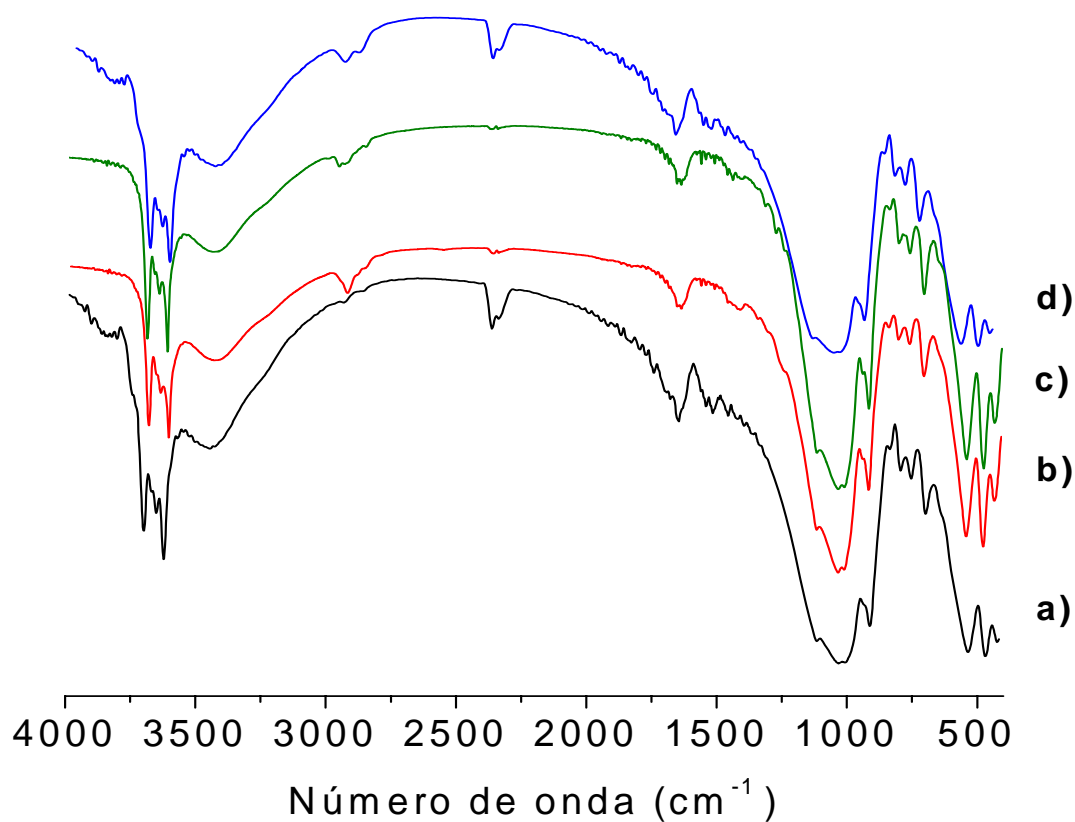


Figura 3.2. Representação dos espectros na região do IV. (a) argila natural, e suas formas modificadas (b) Arg3, (c) Arg1 e Arg2 (d).

No espectro da matriz Arg3 (Figura 3.2b), as bandas C-H são mais intensas do que nos outros dois híbridos, isso se deve à alta quantidade de grupos C-H, conforme os dados de análise elementar de CHNS. A banda de deformação simétrica indicando a presença de amina protonada produzida pela ligação de hidrogênio (NH_3^+) na faixa de 1515 cm^{-1} [86] não apareceu no espectro indicando que não houve protonação desses grupos presentes nas argilas modificadas.

Esses resultados indicam a presença da cadeia orgânica do agente sililante incorporada à estrutura inorgânica da argila.

3.1.5 Ressonância magnética nuclear (RMN) de Si²⁹

O espectro de RMN de ²⁹Si informa sobre o ambiente em torno dos átomos de silício que compõem a estrutura inorgânica do sólido e o ambiente em torno dos grupos pendentes presos ao silicato para as matrizes modificadas. As espécies Q que o silício pode apresentar na estrutura da argila sem conter qualquer grupo orgânico imobilizado na superfície estão apresentadas na Figura 3.3, atribuídos aos grupos Q⁴, Q³ e Q² [87].

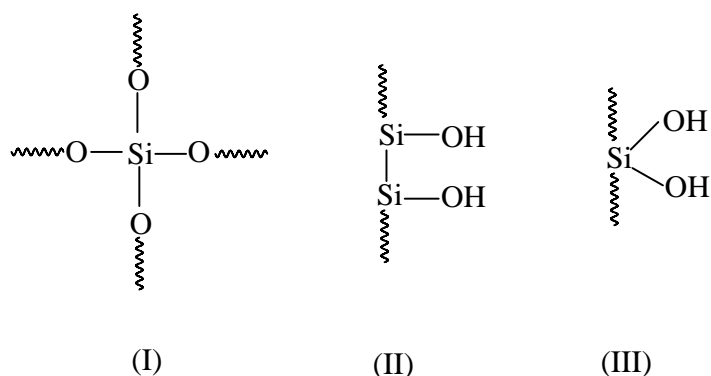


Figura 3.3. Estruturas das espécies químicas de silício em redes inorgânicas: Q⁴ (I), Q³ (II) e Q² (III).

A reação da argila com o alcoxissilano induz ao surgimento de novos picos referentes à presença de silício ligado a um radical orgânico como resultado da imobilização do agente sililante. As novas formas de silício dependerão da maneira como o alcoxissilano possa estar ligado à superfície que são as formas mono, bi e tridentadas representadas por T¹, T² e T³ ilustrados na Figura 3.4. Em princípio essas espécies são esperadas por terem deslocamento químico entre - 49,8 a - 50,5; - 57,0 a - 58,0 e - 65,0 a - 67,0 ppm, respectivamente [87].

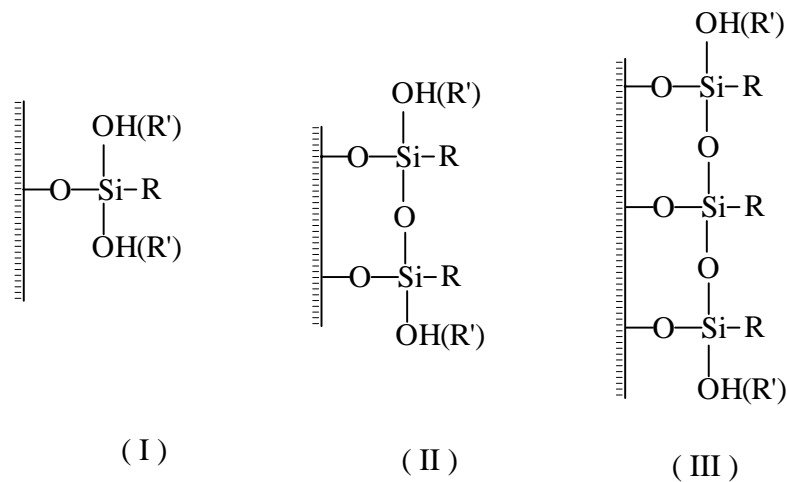


Figura 3.4. Estruturas das espécies químicas do silício T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III) em que R e R' são radicais orgânicos.

Na matriz original há presença de apenas um sinal em -92 ppm atribuídos a grupos Q^4 . A ausência de picos de ressonância característicos de Si-OH (-84 ppm) indica que os silanóis isolados na superfície externa estão praticamente ausentes na rede inorgânica do sólido [87].

Os espectros dos sólidos modificados organicamente mostraram a presença de dois novos sinais na região correspondente à -68 a -57 ppm. As atribuições foram feitas baseadas em estudos prévios de sistemas análogos que envolvem sílicas modificadas e outros filossilicatos [87-89]. Assim o pico em -68 ppm é devido à presença de grupos orgânicos dos silanos incorporados na matriz do silicato, cuja estrutura pode ser representada pela forma $R-Si^*(OSi)_3$ simbolizado por T^3 , onde R é o radical orgânico aminado ou que contém SH. Os espectros de RMN HPDEC de ^{29}Si para a argila original e suas formas modificadas Argx (x = 1 a 3) são vistos na Figura 3.5.

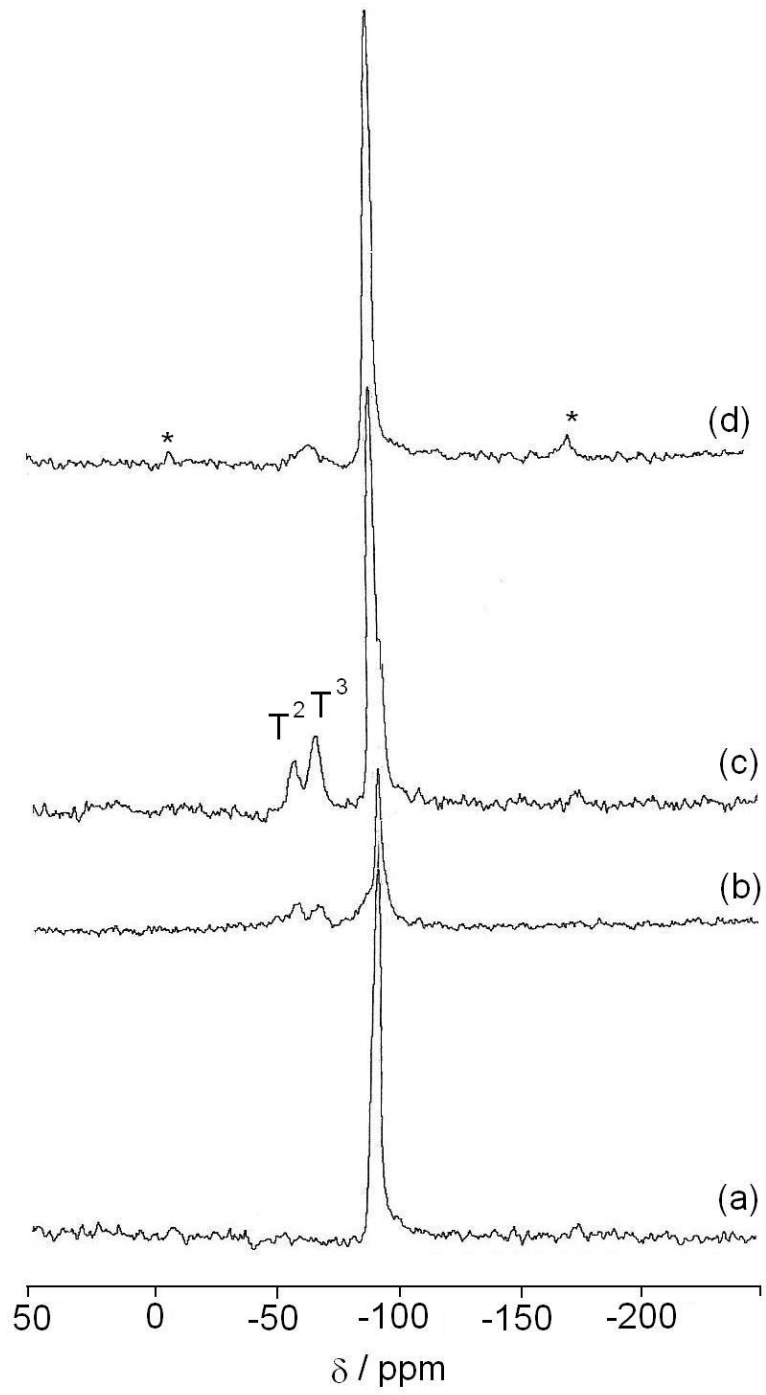
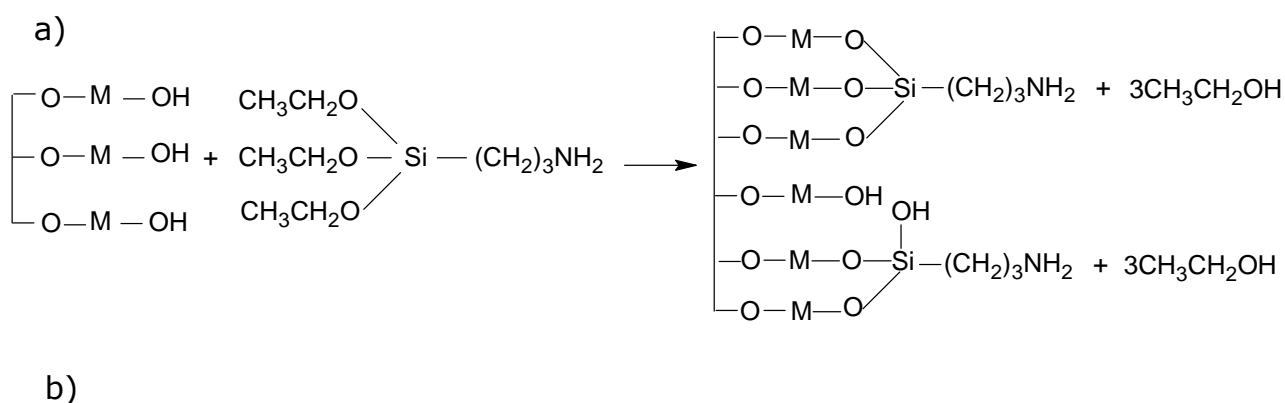
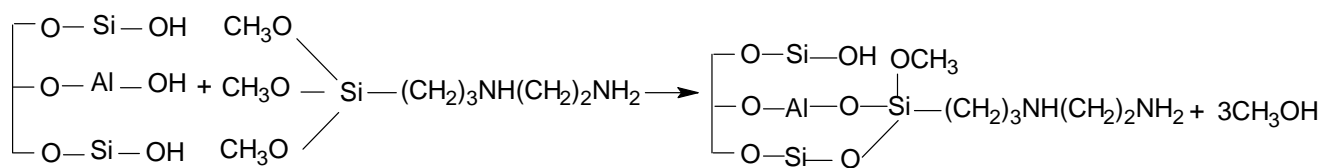


Figura 3.5. Espectros de RMN Si ²⁹ (a) argila natural e suas formas modificadas com (b) aminopropil, (c) mercaptopropil e (d) propiletilenodiamino.

O outro pico a -57 ppm pode ser atribuído ao silício do tipo R-Si*-(OSi)₂-(OH) representado por T². Para a matriz contendo o propiletilenodiamino, apenas um pico em -68 ppm referente a espécies T² foi detectada. Um pico em -60 ppm é atribuído a átomos de silício do grupo R-Si*-(OSi)-(OH)₂ representado por T¹ não observada.

As informações obtidas pela análise elementar conjuntamente com as determinações espectroscópicas e difratometria de raios-X indicam que a modificação química da argila com os agentes sililantes ocorre de forma análoga, com entrada dos grupos orgânicos na superfície do sólido precursor conforme ilustrado na Figura 3.6.





c)

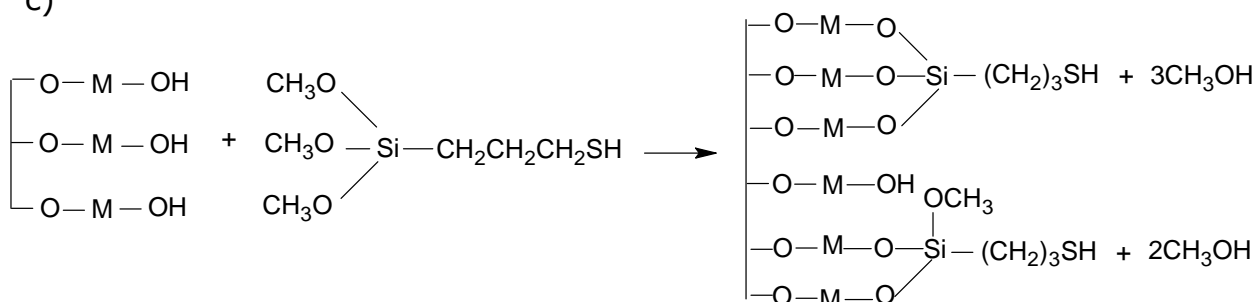


Figura 3.6. Representação da reação de modificação química sugerida para a silanização da superfície da argila com a) aminopropil, b) propil-etilenodiamino e c) mercaptopropil.

3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acompanhar a possível presença de material polimerizado preso ao sólido ou ainda alteração na textura dos sólidos finais após reações de silanização.

Nas Figuras 3.7 a 3.10 estão representadas as microscopias das partículas da argila pura e suas formas organofuncionalizadas, As micrografias sugerem que não ocorreu alteração perceptível pelo MEV na textura dos sólidos em que se observa a estrutura em forma lamelar sendo mantida após as reações.

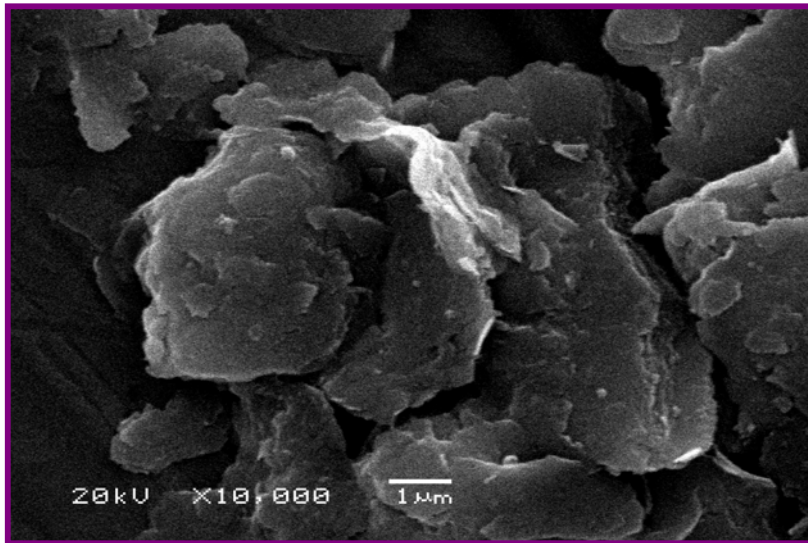


Figura 3.7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila natural.

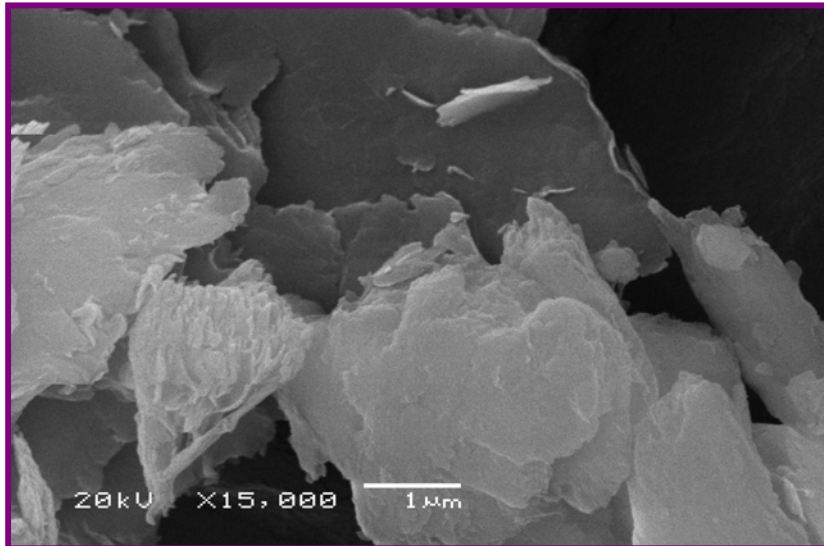


Figura 3.8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada Arg1.

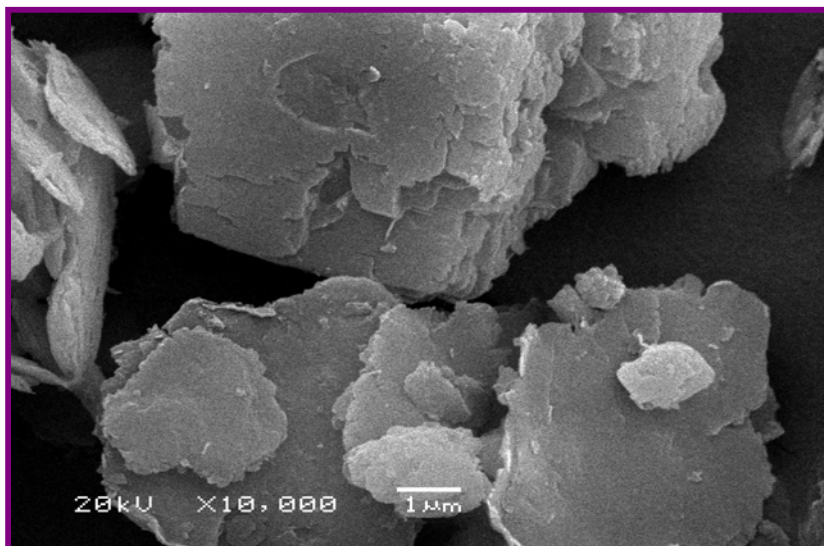


Figura 3.9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada Arg2.

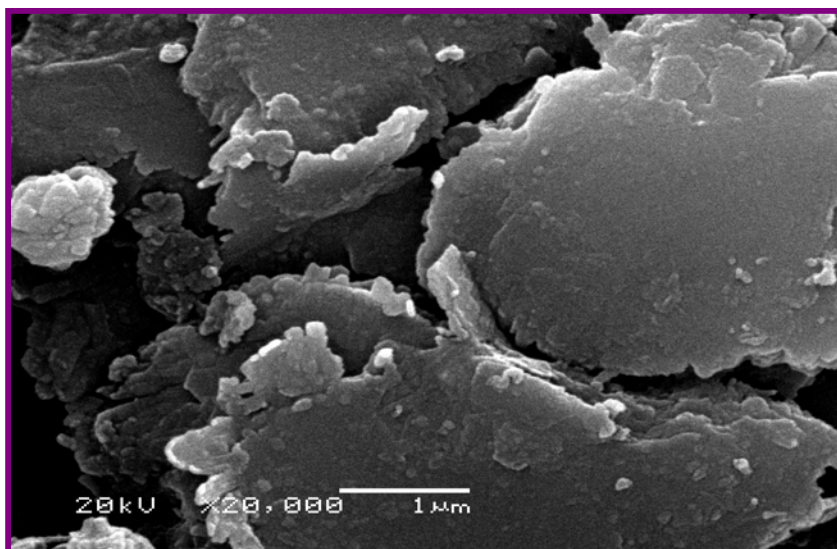


Figura 3.10. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada Arg3.

3.1.7. Termogravimetria

As termodecomposições foram acompanhadas através das curvas termogravimétricas, com o objetivo de informar como varia a estabilidade térmica da argila natural e das suas formas modificadas organicamente. Por outro lado, esses resultados foram utilizados em combinação com os dados da análise elementar para confirmação das reações sugeridas.

A curva termogravimétrica da argila natural (Figura 3.11a) apresentou uma perda de massa inicial de 1,75% no intervalo de 298 a 353 K, que foi atribuída à perda de moléculas de águas adsorvidas. A segunda perda de massa foi verificada no intervalo de 644 a 1000 K com 6,04%, que se refere às moléculas de águas de coordenação mais fortemente ligada aos cátions octaédricos e desidroxilação dos grupos hidroxilas ^[90,91].

Para a argila organofuncionalizada com aminopropil (Figura 3.11b), ocorreram duas perdas: A primeira em torno de 1,89% na faixa de 298 a 400 K e detectou-se uma temperatura máxima de 323 K referente à saída de moléculas de águas adsorvidas. A segunda de 8,56% foi no intervalo de 400 a 1064 K apresentando uma temperatura máxima de 770 K relacionada à perda de águas de coordenação, à desidroxilação dos grupos silanóis e a perda de grupos orgânicos ancorados na matriz.

A superfície silanizada com propiletlenodiamino (Figura 3.11c) apresentaram duas perdas: a primeira de 2,51% entre 298 a 400 K com temperatura máxima de 319 K atribuída à saída de moléculas de águas adsorvidas e a segunda perda de 10,98% no intervalo de 400 a 1072 K com temperatura máxima de 768 K relacionada à perda de águas de coordenação, a desidroxilação dos grupos hidroxilas e a perda de grupos orgânicos ancorados na superfície.

Na superfície modificada com mercaptopropil (Figura 3.11d) ocorreram quatro perdas: A primeira de 1,74% no intervalo de 300 a 370 K e uma temperatura máxima de 325 K, referente à perda de moléculas de águas adsorvidas; A segunda perda de 4,25% entre 389 a 660 K e com uma temperatura máxima de 629 K devido à perda de águas de coordenação da argila e saída parcial de grupos orgânicos; A terceira perda de 4,15% na faixa de 727 a 783 K e com uma temperatura máxima de 764 K que foi atribuída à perda de grupos orgânicos ancorados a matriz e a quarta perda de 5,31% no intervalo de 797 a 1101 K e uma temperatura máxima de 1009 K relativa à desidroxilação dos grupos silanóis. Esses dados estão resumidos na Tabela 3.4.

Observou-se que para as superfícies organofuncionalizadas com aminopropil e propiletlenodiamino ocorreu um aumento das moléculas de água adsorvidas. Este aumento pode ser devido às interações das moléculas de água com os grupos amina da cadeia orgânica do agente

sililante, ancorados na superfície da argila ou com os grupos silanóis remanescentes do agente sililante.

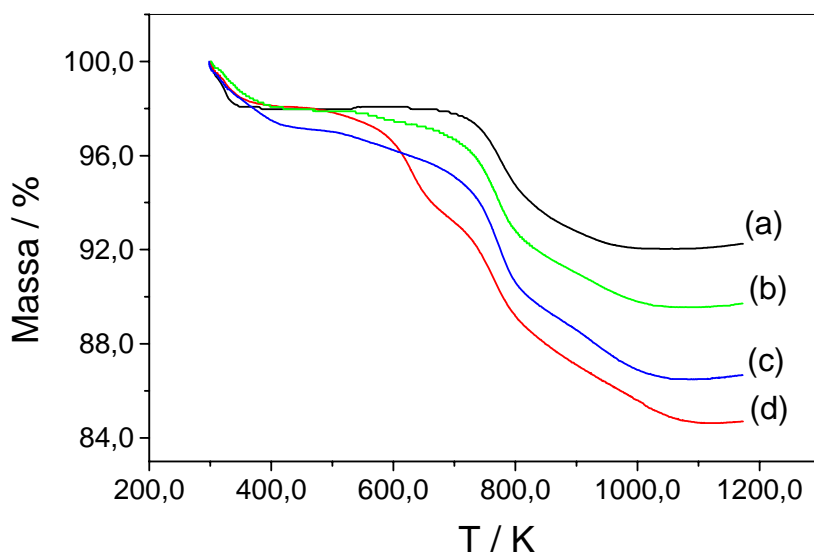


Figura 3.11. Curvas termogravimétricas da (a) argila pura e das suas formas silanizadas (b) Arg1, (c) Arg2 e (d) Arg3.

O conjunto de dados obtidos pela termogravimetria foi comparado com os teores de carbonos de diversos sólidos, conforme Figura 3.12. Observa-se uma dependência linear entre a perda de massa e a quantidade de carbono. Assim a superfície contendo o grupo mercaptopropil em cuja superfície o ancoramento foi mais intenso apresentou uma maior perda de massa. Um comportamento oposto foi obtido para a matriz precursora cuja superfície não possui grupos orgânicos. Para as matrizes contendo os grupos nitrogenados o comportamento foi marcado pela maior quantidade de nitrogênios.

Tabela 3.4. Dados das análises das curvas termogravimétricas da argila pura e suas formas organofuncionalizadas.

Superfície	Perda de massa (%)	Faixa de T/ K	T_{max} / K
Arg0	1,70	298-347	325
	6,04	666-1000	778
Arg1	1,89	289-400	323
	8,56	400-1064	770
Arg2	2,51	298-400	319
	10,98	400-1072	768
Arg3	1,74	300-370	325
	4,25	389-660	629
	4,15	727-783	764
	5,31	797-1101	1009

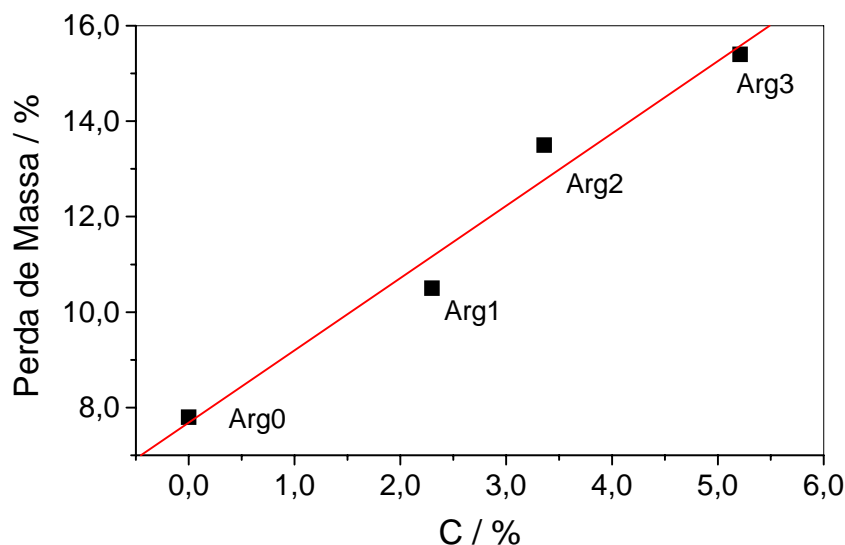


Figura 3.12. Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elemental para a argila precursora (Arg0) e suas formas organicamente modificadas.

3.2 Ensaio de Adsorção

A modificação da superfície das matrizes inorgânicas com moléculas contendo sítios ativos de natureza básica possibilita que haja interação de cátions dissolvidos em meio aquoso. Neste trabalho foi investigado apenas um cátion, o cobalto divalente em solução aquosa.

O processo de adsorção de batelada apresenta uma característica bastante forte que é a coloração das matrizes, quando estas entram em contato com soluções dos sais em estudo, evidenciando a capacidade complexante dos sólidos modificados. No caso aqui apresentado, a mudança de coloração não foi evidenciada devido à própria coloração da argila.

As isotermas obtidas seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil para os vários sólidos estudados havendo apenas a variação na intensidade de adsorção que está diretamente relacionada com a disponibilidade dos centros básicos de Lewis conforme apresentado na Figura 3.13.

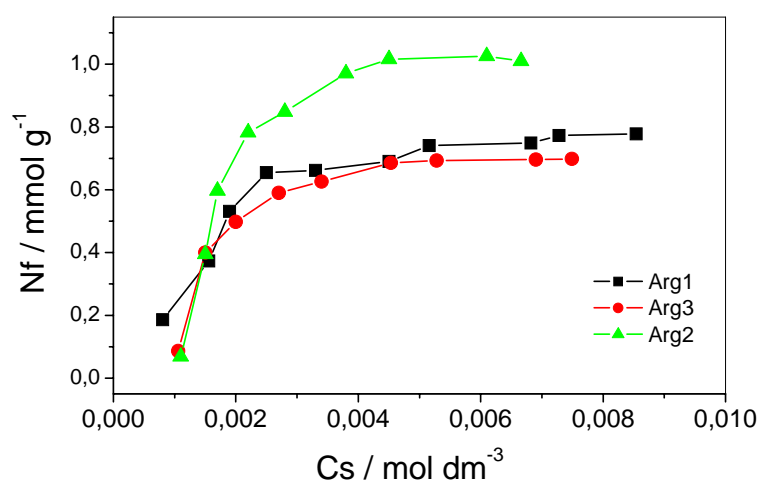


Figura 3.13. Isotermas de adsorção de cobalto (II) em solução aquosa a 298 ± 1 K para os argilominerais organicamente modificados.

As capacidades máximas de adsorção de cobalto (II) N_f foram 0,78; 1,1 e 0,70 mmol g^{-1} para os sólidos Arg1, Arg2 e Arg3, respectivamente. Os resultados demonstraram que a interação com Arg2 foi mais efetiva, reforçando a alta preferência do nitrogênio pelo cobalto.

A matriz modificada Arg2 contém dois átomos de nitrogênio atuando como ligantes bidentados, desempenhando importante capacidade em adsorver cátions. Durante este processo ocorre a formação de complexos com o cátion metálico de transição divalente, onde as coordenações

ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis nas cadeias orgânicas, ligadas covalentemente ao esqueleto inorgânico.

Vale destacar que a matriz precursora possui certa afinidade por íons em solução, normalmente essa capacidade é limitada a tempos reacionais bastante altos como foi o caso aqui verificado. Para o tempo de uma hora a adsorção para a matriz precursora foi desprezível comparada com os sólidos modificados.

Por outro lado, no aspecto do processo interativo, normalmente para os argilominerais na forma natural, a reação entre o sólido e íons metálicos envolve a troca iônica em que um íon interlamelar é permutado na interface sólido/líquido pelo íon em solução conforme ilustrado na Figura 3.14.

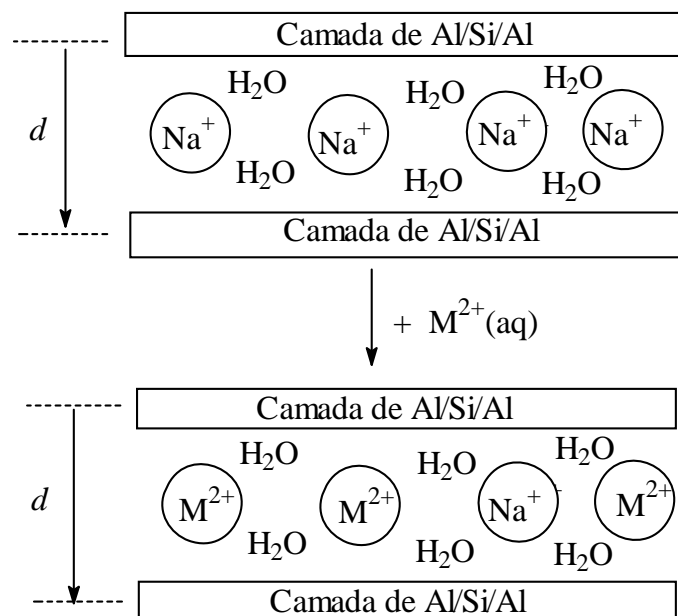


Figura 3.14. Processo genérico de troca iônica em um argilomineral saturado em sódio e após o processo de troca por íon M²⁺.

As reações de troca iônica são sensíveis a diversos fatores, tais como temperatura da reação, tempo de reação, pH do meio, concentração dos reagentes, morfologia do adsorvente, entre outros. Nesse trabalho os processos foram realizados nas condições mais próximas da temperatura ambiente. Ou seja, a temperatura foi mantida constante em 298 ± 1 K, sendo os ensaios realizados sem uso de solução tampão. Os valores de pH das soluções de cobalto (II) nas diversas concentrações são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Variação do pH com a concentração em soluções aquosa de nitrato de cobalto (II) a 298 ± 1 K.

Concentração / mol dm⁻³	pH
0,00128	6,01
0,0025	5,88
0,00325	5,81
0,00417	5,78
0,00500	5,43
0,00625	4,60
0,00705	4,88
0,0087	5,85
0,00925	5,25
0,01050	5,06

As concentrações das várias espécies de Co(II) foram calculadas utilizando o programa MINTEQ em alguns valores selecionados de pH cujos resultados, dados em termos de percentagem estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Espécies de Co(II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K.

pH	Espécie	%
5,06	Co ²⁺	99,998
5,78	CoOH ⁺	0,014
	Co ²⁺	99,991
6,01	Co ²⁺	99,986

Conforme se observa, em todas as situações praticamente acima de 99% as espécies são de Co(II) em solução.

Sugere-se que o processo interativo do cátion do metal de transição com os sólidos modificados pode ser de duas naturezas: troca iônica, envolvendo o íon sódio presente na região interlamelar, como ocorre com o argilomineral precursor, ou através da formação de complexos na superfície, envolvendo o cátion Co (II) com o nitrogênio ou enxofre, conforme mostra a Figura 3.15.

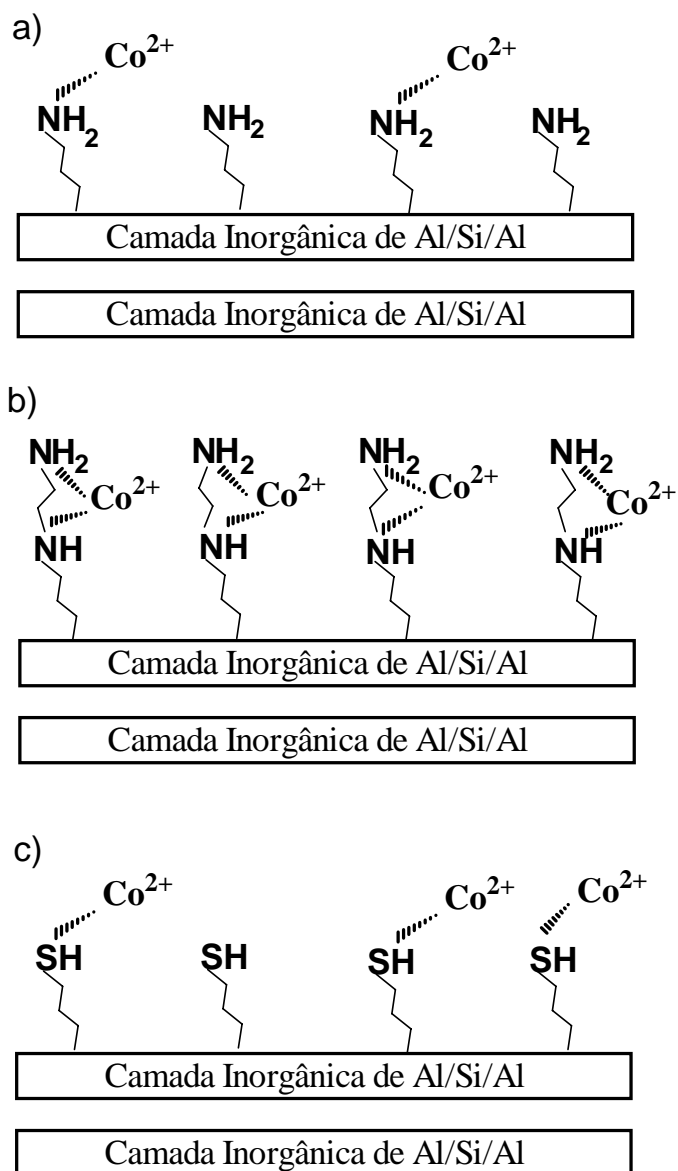


Figura 3.15. Possíveis complexos metálicos com centros básicos nas superfícies modificadas com a) aminopropil b) propiletlenodiamino e c) mercaptopropil.

Os dados da adsorção foram ajustados a equação modificada de Langmuir ^[55] aplicada como:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_s b)} \quad \text{Equação (10)}$$

Em que C_s é a concentração do cátion (mol dm^{-3}) remanescente em solução em equilíbrio com o sólido, N_f é o número de mol de cátion adsorvido (mol g^{-1}), N_s é a quantidade máxima de cátion por grama de adsorvente (mol g^{-1}), que depende do número de sítios de adsorção e, portanto, está relacionado à intensidade do processo e b é uma constante. A representação gráfica de C_s/N_f contra C_s permite se calcular os coeficientes linear e angular da reta obtendo-se N_s e b conforme Figura 3.16.

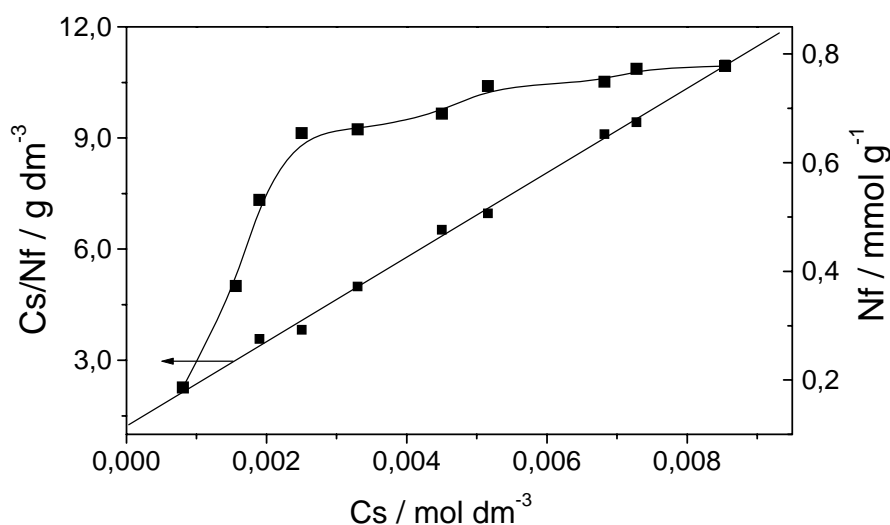


Figura 3.16. Isoterma de adsorção de Co (II) em solução aquosa no sólido Arg1 a 298 ± 1 K e sua linearização.

A partir do valor de b , a constante de equilíbrio do processo pode ser encontrada a partir da equação:

$$K = \frac{b \cdot d}{PM} \quad \text{Equação (11)}$$

onde d e PM são respectivamente a densidade e a massa Molar do solvente.

Os valores de K são utilizados para calcular a energia livre do processo, utilizando a equação de Gibbs:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{Equação (12)}$$

Em que R é a constante dos gases e T = 298 K.

Os dados relativos ao ajuste ao modelo de Langmuir estão resumidos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Parâmetros da equação modificada de Langmuir aplicada aos processos de adsorção de cobalto (II) em argilominerais modificados a 298 ± 1 K.

Sólido	Ns / mmol g ⁻¹	b	ΔG° / kJ mol ⁻¹	r
Arg1	0,88	932	-26,9	0,998
Arg2	1,20	962	-26,9	0,995
Arg3	0,81	987	-27,0	0,997

Conforme se observa houve um ajuste razoável com r = 0,997 com exceção para o sólido Arg2, indicando que os processos de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir. Os valores de Ns obtidos estão muito próximos dos obtidos experimentalmente, nesse caso, nomeados como Nf, na qual apresentaram os valores de 0,78; 1,1 e 0,70 mmol g⁻¹ para os sólidos Arg1, Arg2 e Arg3.

Os dados de energia livre de Gibbs sugerem processos favorecidos do ponto de vista termodinâmico, não havendo diferença significativa entre os vários sólidos.

4.0 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi sintetizado argilominerais modificados com grupos orgânicos básicos contendo nitrogênio e enxofre, derivados de metoxisilanos partindo-se uma argila interestratificada rica em caulinita e illita e com traços de montmorillonita. Os novos sólidos foram aplicados como adsorventes para cátions metálicos em solução aquosa.

As diversas reações de silanização foram realizadas em condição anidra e o conjunto de caracterizações efetuadas permitiu concluir que:

1) Todos os agentes sililantes se mostraram efetivos nas reações de imobilização com tempos reacionais de 48 h, independentemente, da natureza do silano. Para os tempos de 12h e 24h as imobilizações foram praticamente desprezíveis.

2) A imobilização dos agentes nitrogenados foram similares, resultando na incorporação de 0,66, 0,48 e 0,88 mmol g⁻¹ de grupos aminopropil, propiletlenodiamino e mercaptopropil foram ancorados nas argilas Argx (x = 1, 2 e 3), respectivamente. Para o caso do sólido derivado do mercapto, apesar da quantidade de carbono ter sido superior neste caso, a ligação se deu de forma menos efetiva que no caso anterior em que grupos T³ foram dominantes.

3) Os dados de espectroscopia na região do infravermelho e RMN de Si²⁹ indicaram que as reações envolvem a formação de ligação covalente entre os grupos MOH e o agente sililante, resultando em ligações Al-O-Si e Mg-O-Si.

4) A imobilização dos agentes sililantes ocorreu na superfície da caulinita e illita, sem alteração significativa na cristalinidade. No entanto, para a montmorillonita houve a incorporação dos grupos na região interlamelar e deslaminação para os sólidos com aminopropil e propiletlenodiamino.

5) As alterações ocorridas na textura dos sólidos foram imperceptíveis por medidas de microscopia eletrônica de varredura indicando que a morfologia em forma de placas foi mantida após as reações.

6) A análise termogravimétrica mostrou uma maior perda de massa para o sólido Arg3, cuja incorporação de grupos orgânicos foi superior. Esses dados foram concordantes com os resultados de análise elementar de CHNS.

7) Os novos sólidos possuem grande habilidade em adsorver cátions divalentes como cobalto em solução aquosa. As capacidades máximas de adsorção de cobalto (II) N_f foram 0,78; 1,1 e 0,70 mmol g⁻¹ para os sólidos Arg1, Arg2 e Arg3, respectivamente. Os resultados demonstraram que a formação de complexos superficiais reforçando a alta preferência do nitrogênio pelo cobalto.

8) As sínteses propostas pelas reações de modificação dos argilominerais pela rota heterogênea em atmosfera inerte sugerem uma nova possibilidade na obtenção de nanocompósitos híbridos. Porém, merece destacar, que os sistemas ainda dependem de novas caracterizações para um melhor entendimento das reações envolvendo os agentes sililantes e grupos hidroxilas, M-OH, em que M é magnésio e alumínio. Apesar da facilidade experimental desses novos sistemas, a incorporação dos agentes sililantes foi inferior a outros filossilicatos estudados. Esse fato pode está relacionado à natureza do argilomineral.

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G. (Eds.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2004, 553.
- [2] VOLZONE, C., Retention of pollutant gases: Comparison between clay minerals and their modified products, *Applied Clay Science*, **36: 191, 2007**.
- [3] COELHO, A.C. V., SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., Argilas especiais: O que são caracterização e propriedades, *Química Nova*, **30: 146, 2007**.
- [4] LIU, P., Polymer modified clay minerals: A review, *Applied Clay Science*, 2007, In Press: [doi:10.1016/J.Clay.2007.01.004](https://doi.org/10.1016/J.Clay.2007.01.004).
- [5] JOSIK, P., JIN-HO, C. M. A., Subramanian, inorganic-organic-hybrids as precursors to functional materials, *International Journal of Inorganic Materials*, **3: 581, 2001**.
- [6] ARAKAKI, L.N.H., AIROLDI, C., O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros, *Química Nova*, **22: 246, 1999**.
- [7] MCELWEE, J., HELMY, R., FADEEV, A.Y., Thermal stability of organic monolayers chemically grafted to minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285: 551, 2005**.
- [8] SILVA, O.B. et al, Hydroxyapatite organofunctionalized with silylating agents to heavy cation removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, **302: 485, 2006**.

[9] FUCHS, A., COMBELLAS, C., SHANAHAN, M.E.R. Wetting and surface properties of modified fluoro-silanised glass, *Colloids and Surfaces A*, **15: 7, 2007.**

[10] FONSECA, M. G., AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos, *Química Nova*, **26: 699, 2003.**

[11] a) BOULET, P., Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations, *Journal Molecular Structure: THEOCHEM*, **33:762, 2006.** b) MARTÍN, S.M.J., Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal Hazardous Material*, 2007, In Press: [doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.093](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.093).

[12] NEWMAN, A.C.D., *Chemistry of clays and clays minerals*, London: Longman Scientific Technical, 1987.

[13] COSTA, B. J., *Caracterização e Constituição do Solo*, 7ªed, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

[14] VIOTTI, A. G. C. *Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para o uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: Aflatoxina B1 e fumonisina B1*. Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2006. Tese de doutorado, 216p.

[15] a) BRINDELY, G.W., BROWN, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, London: Mineralogical Society, 1980. b) LADO, M., BEN-HUR, M. et al, Soil mineralogy effect on seal formation, runoff and soil loss, *Applied Clay Science*, **24: 209, 2004**. c) KONAN, L.K, et al, Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307: 101, 2007**.

[16] TURAN, P., DOGAN, M., ALKAN, M., Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite, *Journal of Hazardous Materials*, **148: 56, 2007**.

[17] TOSONI, S., DOLL, K., UGLIENGO, P., Hydrogen bond in layered materials: Structural and vibrational properties of kaolinite by a periodic B3LYP Approach, *Chem. Mater*, **18: 2135, 2006**.

[18] WYPYCH, F., SATYANARAYANA, G. K., Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285: 532, 2005**.

[19] WIGTH, P. A., DAVIS, M. E., Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts, *Chem Rev*, **102: 3589, 2002**.

[20] SOLER, L. et al, Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem Rev*, **102: 4093, 2002**.

- [21] MORAIS, C.C. et al, Thermal characterization of modified phyllosilicates with aromatic heterocyclic amines, *Journal Thermal Anal. Calor*, **87: 767, 2007**.
- [22] SALES, J.A.A. et al, Some features associated with organosilane groups grafted by the sol-gel process onto synthetic talc-like phyllosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science*, **297: 95, 2006**.
- [23] AULER, L.M.L.A. et al, New stationary phase for anion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography A*, **1073: 147, 2005**.
- [24] FONSECA, M.G. et al, Vermiculite as a useful host for guest cyclic aliphatic amine intercalation, followed by cation adsorption, *Colloids Surfaces A*, **280: 39, 2006**.
- [25] SIBOLD, N. et al, Montmorillonite for clay-polymer nanocomposites: Intercalation of tailored compounds based on succinic anhydride, acid and acid salt derivatives review, *Applied Clay Science*, 2007, in press: [doi:10.1016/j.clay.2007.02.006](https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.02.006).
- [26] GOMES, C. F., *Argilas: O que são e para que servem?*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- [27] XIE, X., HAYASHI, S., NMR Study of kaolinite intercalation compounds with formamide and its derivatives. Dynamics of guest molecules, *Journal Phys. Chemistry B*, **103: 5956, 1999**.

[28] TUNNEY, J. J., DETELLIER, C., Chemically modified kaolinite. grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite, *Journal Material Chem.* **6: 1679, 1996.**

[29] TAKENAWA, R. et al, Intercalation of nitroanilines into kaolinite and second harmonic generation, *Chemistry Material*, **13: 3741, 2001.**

[30] FRITZEN, M.B. et al, Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface, *Journal Colloid Interface Science*, **96: 465,2006.**

[31] BRIGATTI, M.F. et al, Adsorption of urea complexes in the vermiculite interlayer, *Applied Clay Science*, **30: 21, 2005.**

[32] GARDOLINSKI, J.E.F.C., LAGALY, G., Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Clay Minerals*, 40: 547, 2005.

[33] FRANKOWSKI, D.J. et al, Stability of organically modified montmorillonites and their polystyrene nanocomposites after prolonged thermal treatment, *Chem. Material*, **19: 2757, 2007.**

[34] CHEN-YANG, Y.W. et al, High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process, *Polymer*, **48: 2969, 2007.**

[35] HEINZ, H. et al, Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and Cation exchange capacity, *Chem Material*, **19: 59, 2007.**

[36] LEYDEN, D.E., COLLINS, W.T., *Silylated surfaces*, New York: Gordon Breach Science, 1980.

[37] IAN, P. B. et al, Functionalized silicas: Structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II), *Colloids and Surfaces A*, **307: 83, 2007**.

[38] IDE, Y., OGAWA, M., Preparation and some properties of organically modified layered alkali titanates with alkylmethoxysilanes, *Journal Colloid Interface Science*, **296: 141, 2006**.

[39] LAZARIN, A. M., AIROLDI, C., Layered crystalline barium phosphate organofunctionalized for cation removal, *Chem. Material*, **18: 2226, 2006**.

[40] KURITA, K., Controlled functionalization of the polysaccharide chitin, *Progress in Polymer Science*, **26: 1921, 2001**.

[41] PRADO, J.A. et al, Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **333: 61, 2004**.

[42] GALLO, J.M.R., PASTORE, H.O., SCHUCHARDT, U., Silylation of [Nb]-MCM-41 as an efficient tool to improve epoxidation activity and selectivity, *Journal of Catalysis*, **243: 57, 2006**.

[43] AUGUSTO, F.V.L.S. et al, Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel, *Colloids and Surfaces A*, **279: 64, 2006**.

[44] HE, H. et al, Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Journal of Colloid and Interface Science*, **288: 171, 2005.**

[45] WANG, S.F. et al, Organic modification of synthesized clay-magadiite, *Ceramics International*, **33: 681, 2007.**

[46] LIZHONG, Z. et al, Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organocomposite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, in press: [doi:10.1016/j.jcis.2007.06.053](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.053)

[47] RAY, L.F., MENDELOVICI, E., Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, **294: 47, 2006.**

[48] a) NAKAO, T., NOGAMI, M., Preparation of silica-pillared clays with micro- and meso-pores using aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane, *Materials Letters*, **59: 3221, 2005.** b) ISHII, R., NAKATSUJI, M., Preparation of highly porous silica nanocomposites from clay mineral, a new approach using pillaring method combined with selective leaching, *Microporous and Mesoporous Material*, **79: 111, 2005.**

[49] a) BOURLINOS, B.A., JIANG, D.D., GIANNELIS, E.P., Clay-organosiloxane hybrids: A route to cross-linked clay particles and clay monoliths, *Chem Material*, 16: 2404, 2004. b) WHEELER, P.A., Synthesis and characterization of covalently functionalized laponite clay, *Chem Material*, **17: 3012, 2005.**

[50] SHANMUGHARAJ, A.M., KYONG, Y.R., RYU, S.H., Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298: 854, 2006.**

[51] ALKAN, M.G., NAMLI, T.H., FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes, *Microporous and Mesoporous Materials*, **84: 75, 2005.**

[52] FARIA, A.L. et al, Anchored ironporphyrins the role of talc aminofunctionalized phyllosilicates in the catalysis of oxidation of alkanes and alkenes, *Appl Catalysis A*, **268: 217, 2004.**

[53] XUE, S., REINHOLDT, M., PINNAVAIA, T.J., Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent, *Polymer*, **47: 3344, 2006.**

[54] ROK, H.S. et al, Fracture performance of clay/epoxy nanocomposites with clay surface-modified using 3-aminopropyltriethoxysilane, *Colloids and Surfaces A*, 2007, In Press. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.04.082

[55] ADAMSON, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley 1990.

[56] GILLES, C.H., SMITH, D. J., *Colloid Interf. Science*, **47: 755, 1974.**

[57] BOTELHO, T.K., *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de*

poliestireno. Santa Catarina, Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2006. Dissertação de Mestrado, 81p.

[58] LI, Z., GALLUS, L., Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption and FTIR, *Colloids and Surfaces A*, **264:61, 2005**.

[59] DOHRMANN, R., Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results, *Applied Clay Science*, **34: 31, 2006**.

[60] a) GAJO, A., LORET, B., The mechanics of active clays circulated by salts, acids and bases, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55: 1762, 2007. b) ADEBOWALE, K.O., UNUABONAH, I.E., OLU-OWOLABI, B.I., Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate modified kaolin, *Applied Clay Science*, **29: 145, 2005**.

[61] LAZAREVIĆ. S. et al, Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Sciences*, **37: 47, 2007**.

[62] SANTOS, A.C.V., MASINI, J.C., Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Applied Clay Science*, **37: 167, 2007**.

[63] BHATTACHARYYA. K.G., GUPTA, S.S., Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **310: 411, 2007**.

[64] BISIO, C.G. et al, Understanding physico-chemical properties of saponite synthetic clays, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, in press:[doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.038](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.038).

[65] CHEN, H., WANG, A., Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, **30:309,2007**.

[66] UNUABONAH, E.I. et al, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, **292: 202, 2007**.

[67] LIMOUSIN, G. et al, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, **22: 249, 2007**.

[68] OKADA, K., ARIMITSU, N., KAMESHIMA, Y. N. A., Solid acidity of 2 : 1 type clay minerals activated by selective leaching, *Applied Clay Science*, **31: 185, 2006**.

[69] FONSECA, M.G., OLIVEIRA, M.M., ARAKAKI, L.N.H., Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *Journal of Hazardous Materials*, **137: 288, 2006**.

[70] CHEN, H., WANG. A., Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307: 309, 2007**.

- [71] KLIKA, Z. et al, Composition, structure and luminescence of montmorillonites saturated with different aggregates of methylene blue, *Journal Colloid Interface Science*, **14: 311, 2007**.
- [72] DAMONTE, M., SÁNCHEZ, R.A.M., Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form, *Applied Clay Science*, **36: 86, 2007**.
- [73] BOUAZZA, A., RICHARDS, S., Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite, *Applied Clay Science*, **37: 133, 2007**.
- [74] SECUNDO, F., Adsorption and activities of lipases on synthetic beidellite clays with variable composition, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, in press: [doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.032](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.032).
- [75] VISERAS, M.T., Equilibrium and kinetics of 5-aminosalicylic acid adsorption by halloysite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, in press: [doi:10.1016/j.micromeso.2007.03.033](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.033).
- [76] AGUZZI, C., Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations, *Applied Clay Science*, **36: 22, 2007**.
- [77] HAMEED, B.H., Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloids and Surfaces A*, **307: 45, 2007**.
- [78] AL-FUTAISI, A., JAMRAH, A., AL-HANAI, R., Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite, *Desalination*, **214: 327, 2007**.

- [79] RAMESH, A., ADSORPTION of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite, *Separation and Purification Technology*, **56: 90, 2007**.
- [80] VISERAS, C., LOPEZ, A.A.G., Pharmaceutical applications of some Spanish clays sepiolite, palygorskite, bentonite: some preformulation studies, *Applied Clay Science*, **14: 69, 1999**.
- [81] TYAGI, B., CHUDASAMA, C.D., JASRA, R.V., Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, **64: 273, 2006**.
- [82] ZHANG, B. et al, Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68: 135, 2007**.
- [83] ÖZTOP, B., SHAHWAN, T., Modification of a montmorillonite–illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs⁺ ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **295: 303, 2006**.
- [84] CROSSON, G.S. et al, Solid-State NMR identification and quantification of newly formed aluminosilicate phases in weathered kaolinite systems, *Journal Phys Chem B*, **110: 723, 2006**.
- [85] KIKOUAMA, O.J.R., Salting out of elements Mg and Ca by clay in physiological gastro-intestinal mediums physicochemically simulated, *Applied Clay Science*, **35: 1, 2007**.

[86] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, 2nd edn, New York, 1996.

[87] SIOUFFI, A-M ., ZIARELLI, F., CALDARELLI, S., Early steps of silica-based monolith fabrication as monitored by ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Chromatography A*, **1109: 26, 2006**.

[88] EL-NAHHAL, I.M., EL-ASHGAR, N., A review on polysiloxane immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications, *Journal of Organometallic Chemistry*, **692: 2861, 2007**.

[89] RAY, S., OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, **28: 1539,2003**.

[90] HEDLEY, C.B., YUAN, G., THENG, B.K.G., Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Applied Clay Science*, **35: 180, 2007**.

[91] BALEK, V., MURAT, M., The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, *Thermochimica Acta*, **385: 282, 1996**.