



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

TESE DE DOUTORADO

**Vermiculitas Reestruturadas por  
Tratamento Ácido como Suportes  
para Silanos, Aminas Alifáticas e  
Aromáticas para Fins Adsorptivos**

**Albaneide Fernandes Wanderley**

SAPIENTIA AEDIFICAT

*João Pessoa – PB – Brasil*

*Fevereiro / 2009*



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

TESE DE DOUTORADO

# **Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos**

**Albaneide Fernandes Wanderley\***

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria Gardênnia da Fonseca

\* Bolsista CNPq

## Agradecimentos

- ♥ A Prof<sup>a</sup>. **Dr<sup>a</sup> Maria Gardênnia da Fonseca** pela orientação, incentivo, paciência e amizade;
- ♥ A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> **Luiza Nobuko Hirota Arakaki** pela amizade e o incentivo tão necessário;
- ♥ Ao Prof. **José Geraldo de Paiva Espínola** pelas preciosas discussões, meu eterno agradecimento;
- ♥ À **Ana Paula Alves, Haryane Silva, Soraia Carvalho e Kaline de Sousa** pela valiosa amizade.
- ♥ As minhas queridas amigas **Heloyse Helena e Cláudia Góes**.
- ♥ Aos amigos **Rogério e Lúcia** pela análises realizadas, muito obrigada.
- ♥ Ao Programa de Pós Graduação em Química, na pessoa de **Marcos Pequeno**.
- ♥ A todos os Professores do PPGQ por compartilhar seus conhecimentos;
- ♥ A família LCCQS: **Ramon, Vaeudo, Ane Josane, Ulisses, Oberto, André, Márcia, Vera, Evandro, Ana Fernanda, Camila, Joseane, Hugo, Israel, Aline, Mirella, Jackeline, Michelle, Saloana, Dariston, Eveliny, Franklin, Hundberg e Handerson**
- ♥ Ao **CNPq** pelo incentivo financeiro concedido

## ***Agradecimento Especial***

À **Deus**, por ter me concedido a vida e imensas oportunidades...

Aos meus queridos pais, **Manoel e Maria**, pelo esforço e dedicação ilimitada durante minha caminhada...

Aos meus irmãos, **Adriana, Arineide, Abineto e Azulil**, pelo companheirismo.

Ao meu esposo, **Paulo Sérgio**, pelo carinho, compreensão e cooperação;

A minha amada filha, **Lívia**, pela motivação de tornar-me uma pessoa melhor a cada dia...

## RESUMO

**Título:** *Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, aminas alifáticas e aromáticas para fins adsortivos*

**Autor (a):** Albaneide Fernandes Wanderley

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Gardênnia da Fonseca

**Palavras chave:** sólidos lixiviados, intercalação, argilomineral, materiais híbridos

Neste trabalho a vermiculita sódica (V0) e reestruturada (Vx) por lixiviação ácida controlada interagiram com uma série de moléculas orgânicas ancoradas através de reações de silanização, intercalação e/ou troca iônica. Os sólidos precursores e os derivados híbridos foram caracterizados por análise química, análise elementar CHSN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , termogravimetria, análise textural e microscopia eletrônica de varredura. O processo de lixiviação da vermiculita sódica, utilizando reação controlada com ácido clorídrico, originou sólidos reestruturados porosos com altas áreas superficiais, cujos valores foram 114, 230, 314 e 496  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para Vx, em que  $x = 1, 2, 3$  e 4, respectivamente. Estes sólidos reagiram covalentemente com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, apresentando ancoramento máximo de grupos orgânicos de 3,12  $\text{mmol g}^{-1}$ . A silanização não ocorreu na vermiculita sódica nas mesmas condições. Os sólidos (V0 e V3) reagiram ainda com cloreto de tionila, originando as matrizes cloradas (V0-Cl) e (V3-Cl). Uma nova série de híbridos foi obtida a partir da imobilização covalente de aminas alifáticas  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , onde  $n = 2, 4$  e 6 nestes sólidos clorados. Os dados de análise elementar de CHN mostraram um alto teor de nitrogênio ancorado, muito superior a série de híbridos resultantes pela mesma reação com sólidos não clorados. Os diversos materiais foram aplicados para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa. Híbridos de intercalação foram obtidos pela reação de V0 e V3 com as diaminas alifáticas de fórmula geral  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , em que  $n = 8, 9, 10$  ou 12. O maior valor de espaçamento basal observado foi de 1,62 nm para o híbrido V0- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ . Em uma outra série de reações, a vermiculita (V0) interagiu com as aminas aromáticas  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -picolinas, cujos produtos foram utilizados para remover íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa. A retenção máxima de  $\text{Cu}^{2+}$  foi 0,40  $\text{mmol g}^{-1}$  para a matriz original (V0) foi inferior aos valores de 1,10, 0,92 e 1,33  $\text{mmol g}^{-1}$  obtidos com as formas modificadas com  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -picolinas, respectivamente. As reações de modificação química da vermiculita e sólidos reestruturados com moléculas orgânicas como silanos, aminas neutras ou protonadas mostrou-se uma rota efetiva na obtenção de sólidos híbridos com aplicações potenciais como novos adsorventes e precursores catalíticos.

## ABSTRACT

*Title: Restructured vermiculites by acid treatment as supports for silanes, amines aliphatic and aromatic for adsorption ends.*

*Author:* Albaneide Fernandes Wanderley

*Supervisor:* Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Gardênnia da Fonseca

*Key words:* lixivated solids, intercalation, clay mineral, hybrid materials

In this work sodic vermiculite (V0) and their restructured forms (Vx), obtained by controlled acid treatment interacted with organic molecules through silanization, intercalation and ionic exchange. The precursor solids and hibrids were characterized by chemical analysis, CHSN elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, termogravimetry, textural analysis and scanning electronic microscopy. The lixiviation of sodic vermiculite through controlled reaction with HCl originated the restructured porous solids with high superficial area showing the values 114, 230, 314 and 496  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  for Vx where  $x = 1, 2, 3$  and 4, respectively. These solids reacted covalently with 3-mercaptopropyltrimethoxisilane showing immobilization for organic groups of 3.12  $\text{mmol g}^{-1}$ . The silanization was not observed for sodic vermiculite in same conditions. The solids (V0 and V3) reacted thionyl chloride resulting in the chlorinated matrixes (V0-Cl) and (V3-Cl). A new set of hibrids was obtained through covalent immobilization of aliphatic amines  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , where  $n = 2, 4$  and 6 in these chlorinated solids. CHN elemental data showed a nitrogen content anchored higher than that obtained for solids without chloration. The various materials were applied for adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution. Intercalation hibrids were obtained through reaction between V0 and V3 with aliphatic diamines  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , where  $n = 8, 9, 10$  and 12. The high value observed for basal spacing was 1.62 nm for V0- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$  hibrid. In other set of reactions, vermiculite (V0) interated with aromatic amines  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines where the products were applied as adsorbent for  $\text{Cu}^{2+}$  íons in aqueous solution. The maximum retention of  $\text{Cu}^{2+}$  was 0.40  $\text{mmol g}^{-1}$  for precursor matrix (V0) lower than the values of 1.10; 0.92 and 1.33  $\text{mmol g}^{-1}$  obtained for modified forms with  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines, respectively. The chemical modification reactions of vermiculite and their restructured solids with organic molecules suc as silanes, neutral ou protonated amines showed as an effective route in preparation of hibrid solids with potential applications as new adsorbent and catalytic precursors.

**ÍNDICE DE FIGURAS**

- Figura 1.1** Estrutura de um silicato lamelar do tipo 2:1.....3
- Figura 1.2** Estrutura cristalina da vermiculita, representando os cátions hidratados e moléculas de água presentes na região interlamelar.....4
- Figura 1.3** Reação de troca iônica  $[\text{Eu}(\text{bpy})_2]^{3+}$  em um silicato lamelar.....9
- Figura 1.4** Representação de matrizes hospedeiras com diferentes estruturas. (a) estrutura 3-D, (b) estrutura 2-D, (c) Linear 1-D e (d) Molecular (0-D).....10
- Figura 1.5** Representação dos diferentes tipos de nanocompósitos formados entre um polímero e um silicato lamelar.....12
- Figura 1.6** Processo de intercalação convencional.....15
- Figura 1.7** Ilustração de matriz inorgânica lamelar contendo grupos orgânicos ancorados por reação com OH superficiais.....19
- Figura 1.8** Modelo para o produto de reação do aminopropiltrimetoxilano na superfície da magadeíta.....20

**Figura 1.9** Esquema proposto para reação de pilarização e silanização da bentonita.....21

**Figura 3.1** Sistema utilizado para modificação dos sólidos V0, V1, V2, V3 e V4 com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.....23

**Figura 3.2** Sistema utilizado para reação de cloração dos sólidos V0 e V3 com cloreto de tionila.....27

**Figura 3.3** Sistema utilizado para reações com as diaminas alifáticas na superfície dos sólidos V0, V0-Cl, V3 e V3-Cl.....28

**Figura 3.4** Classificação das isotermas segundo Gilles.....31

**Figura 4.1** Espectros de transmissão na região do infravermelho 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  da V0 (a), V1 (b), V2 (c), V3 (d) e V4 (e).....41

**Figura 4.2.** Difratoograma de DRX da vermiculita sódica (V0).....42

**Figura 4.3** Difratogramas de raios X, V1 (a), V2 (b), V3 (c) e V4 (d)....43

**Figura 4.4** Relação entre as intensidades dos picos. V0 (a) V1 (b), V2 (c), V3 (d) e V4 (e).....43



**Figura 4.5** Deconvolução dos picos na região de  $2\theta = 0$  a 11 graus.

(a) V1, (B)  
V2.....45

**Figura 4.6** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  da vermiculita e sólidos reestruturados: (a) V0, (b) V1, (c) V2, (d) V3 e (e) V4.....46

**Figura 4.7** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos sólidos reestruturados. (a) V0, (b) V1, (c) V2 e (d) V4.....49

**Figura 4.8** Imagens obtidas por MEV da morfologia da V1 (A), V2 (B) e V4 (C).....50

**Figura 4.9** Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K. (a) V1, (b) V2, (c) V3 e (d) V4.....51

**Figura 4.10** Curvas de distribuição dos poros para os sólidos (a) V1, (b) V2, (c) V3, (d) V4.....53

**Figura 4.11** Curvas termogravimétricas dos sólidos (-) V0, (-) V1, (-) V2, (-) V3 e (-) V4.....54

**Figura 5.1** Espectros de transmissão na região do infravermelho 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  do V1-SH (a), V2-SH (b), V3-SH (c), V4-SH (d) e V0-SH (e)...56

**Figura 5.2** Difractogramas de Raios X para (a) V1 e V1-SH, (b) V2 e V2-SH, (c), V3 e V3-SH e (d) V4 e V4-SH.....58

**Figura 5.3** Fórmula estrutural dos grupos T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup>.....59

**Figura 5.4** Espectros de RMN <sup>29</sup>Si dos sólidos silanizados: V1-SH (a), V2-SH (b) e V4-SH (c).....61

**Figura 5.5** Espectros de RMN <sup>13</sup>C dos híbridos (a) V1-SH, (b) V2-SH e (c) V4-SH.....66

**Figura 6.1** Esquema de reação da quimissorção do cloreto de tionila na superfície da sílica, representando também a cloração da superfície V0 e V3.....62

**Figura 6.2a** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> da (a) V0, (b) V0-et, (c) V0-but e (d) V0-hex.....63

**Figura 6.2b** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> da (a) V0-Cl, (b) V0-Cl-et, (c) V0-Cl-but e (d) V0-Cl-hex.....64

**Figura 6.3a** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> da (a) V3, (b) V3-et, (c) V3-but e (d) V3-hex.....65

**Figura 6.3b** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  da V3-Cl (a), V3-Cl-et (b), V3-Cl-but (c), V3-Cl-hex (d).....66

**Figura 6.4** Difrátogramas de raios x dos sólidos (a) V0-et, (b) V0-but e (c) V0-hex.....68

**Figura 6.5** Diferentes possibilidades da incorporação das aminas alifáticas na matriz inorgânica.....69

**Figura 6.6** Difrátogramas de raios X dos sólidos (a) V0-Cl, (b) V0-Cl-et, (c) V0-Cl-but e (d) V0-Cl-hex.....70

**Figura 6.7** Difrátogramas de raios X dos sólidos (a) V3, (b) V3-et, (c) V3-but e (d) V3-hex .....72

**Figura 6.8** Difrátogramas de raios x dos sólidos (a) V3 (b) V3-Cl (c) V3-Cl-et, (d) V3-Cl-but e (e) V3-Cl-hex.....72

**Figura 6.9** Isotermas de tempo da interação dos íons de cobre nos sólidos (a) V0 e (d) V3 e seus derivados (b) V0-et, (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et.....74

**Figura 6.10** Isotermas de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  no sólido V0 (a) e V3 (d) e nos híbridos (b) V0-et, (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et.....75

**Figura 6.11** Modelo para o arranjo das moléculas de 1,2-diaminoetano dentro do sólido poroso V3.....76

**Figura 6.12** Isotermas de linearização da adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  nos sólidos (a) V0 e (d) V3 e produtos híbridos (b) V0-et e (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et.....77

**Figura 6.13** Efeito do pH na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  a 298 K nos sólidos (a) V0 e (d) V3 e derivados (b) V0-et, (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et....79

**Figura 7.1** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$ , para os híbridos (a) V0 (b) V0-oct, (c) V0-non, (d) V0-dec e (e) V0-dodec.....81

**Figura 7.2** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$  para os híbridos (a) V3 (b) V3-oct, (c) V3-non, (d) V3-dec e (e) V3-dodec.....81

**Figura 7.3** Difractogramas de raios X para o sólidos (a) V0-oct, (b) V0-non, (c) V0-dec e (d) V0-dodec.....83

**Figura 7.4** Diferentes possibilidades das aminas intercaladas no espaço interlamelar da vermiculita.....84

**Figura 7.5** Difrátogramas de raios X para os sólidos (a) V3-oct, (b) V3-non, (c) V3-dec e (d) V3-dodec.....86

**Figura 8.1** - Isotermas de tempo das picolinas a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  em 50 mg de vermiculita a 298 K (a)  $\gamma$ -picolina, (b)  $\alpha$ -picolina e (c)  $\beta$ -picolina.....  
...87

**Figura 8.2** Isotermas de interação de (a)  $\alpha$ - picolina, (b)  $\beta$ - picolina e (c)  $\gamma$ -picolina em vermiculita a 298 .....88

**Figura 8.3** Esquema de intercalação das aminas aromáticas (a)  $\alpha$ -picolina, (b)  $\beta$ -picolina e (c)  $\gamma$ -picolina.....89

**Figura 8.4** Isotermas de linearização para os híbridos V- $\alpha$ -P e V- $\gamma$ -P...90

**Figura 8.5** - Difrátogramas de Raios X para V0 (a), e suas formas modificadas com (b)  $\alpha$ - picolina, (c)  $\beta$ - picolina e (d)  $\gamma$ -picolina.....91

**Figura 8.6** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  para V0 (a) e híbridos V0- (b)  $\alpha$ -, (c)  $\beta$ - e (d)  $\gamma$ -picolinas.....93

**Figura 8.7** Adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  em solução aquosa nos sólidos V0, V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P a 298 K.....94

## II

### ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional.....	17
<b>Tabela 3.1</b> Relação das amins utilizadas como reagentes.....	23
<b>Tabela 4.1</b> Resultados da análise química da vermiculita natural.....	39
<b>Tabela 4.2</b> Composição química das amostras lixiviadas.....	39
<b>Tabela 4.3</b> Parâmetros do pico 002 dos sólidos V1, V2 e V3.....	43
<b>Tabela 4.4</b> Deslocamentos químicos, em ppm, referentes ao $^{27}\text{Al}$ tetraédrico e octaédrico.....	47
<b>Tabela 4.5</b> Propriedades texturais obtidas a partir da adsorção de $\text{N}_2$ a 77 K da vermiculita e sólidos reestruturados.....	52
<b>Tabela 5.1</b> Resultados da análise elementar de carbono e enxofre para os híbridos sintetizados.....	56
<b>Tabela 5.2</b> Dados de área obtidos através da deconvolução dos picos no espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ .....	60

**Tabela 6.1** Dados obtidos a partir da análise elementar de carbono e nitrogênio dos sólidos modificados.....67

**Tabela 6.2** Parâmetros do pico 002 dos híbridos derivados do sólido V0.....69

**Tabela 6.3** Parâmetros do pico 002 dos híbridos derivados do sólido V0-Cl.....71

**Tabela 6.4** Parâmetros do pico 002 dos híbridos derivados do V3-Cl ....73

**Tabela 6.5** Dados obtidos a partir da equação modificada de Langmuir.77

**Tabela 6.6** Parâmetros de equilíbrio para o processo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nos sólidos derivados da vermiculita.....80

**Tabela 7.1** Dados da análise elementar de carbono (C), e Nitrogênio (N), número de mols fixos ( $n_f$ ) e relação C/N dos produtos nitrogenados.....81

**Tabela 7.2** Parâmetros dos picos 002 da série de híbridos derivados do sólido V0 e diaminas protonadas.....85



**Tabela 8.1** Dados obtidos a partir na equação modificada de Langmuir para os híbridos V- $\alpha$ -P e V- $\gamma$ -P.....90

**Tabela 8.2** Parâmetros de equilíbrio para o processo de quimissorção das amins aromáticas na vermiculita.....91

**Tabela 8.3** Parâmetros do pico 002 dos sólidos V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P.....  
...92

### III

#### LISTA DE ABREVIações

<b>V0</b>	Vermiculita Sódica
<b>V1</b>	Sólido reestruturado obtido após 24 h de contato com ácido clorídrico 2 mol dm <sup>-3</sup>
<b>V2</b>	Sólido reestruturado obtido após 48 h de contato com ácido clorídrico 2 mol dm <sup>-3</sup>
<b>V3</b>	Sólido reestruturado obtido após 72 h de contato com ácido clorídrico 2 mol dm <sup>-3</sup>
<b>V4</b>	Sólido reestruturado obtido após 96 h de contato com ácido clorídrico 2 mol dm <sup>-3</sup>
<b>MPTS</b>	Agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano
<b>V1-SH</b>	Sólido V1 modificado com MPTS
<b>V2-SH</b>	Sólido V2 modificado com MPTS
<b>V3-SH</b>	Sólido V3 modificado com MPTS
<b>V4-SH</b>	Sólido V4 modificado com MPTS
<b>OSCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de tinila
<b>V0-Cl</b>	Sólido V0 após reação de cloração com OScI <sub>2</sub>
<b>V3-Cl</b>	Sólido V3 após reação de cloração com OScI <sub>2</sub>
<b>et</b>	Diaminoetano
<b>V0-et</b>	Sólido V0 modificado com et
<b>V0-Cl-et</b>	Sólido V0-Cl modificado com et
<b>V3-et</b>	Sólido V3 modificado com et
<b>V3-Cl-et</b>	Sólido V3-Cl modificado com et

<b>but</b>	1,4 Diaminobutano
<b>V0-but</b>	Sólido V0 modificado com but
<b>V0-Cl-but</b>	Sólido V0-Cl modificado com but
<b>V3-but</b>	Sólido V3 modificado com but
<b>V3-Cl-but</b>	Sólido V3-Cl modificado com but
<b>Hex</b>	1,6 Diaminohexano
<b>V0-hex</b>	Sólido V0 modificado com hex
<b>V0-Cl-hex</b>	Sólido V0-Cl modificado com hex
<b>V3-hex</b>	Sólido V3 modificado com hex
<b>V3-Cl-hex</b>	Sólido V3-Cl modificado com hex
<b>oct</b>	1,8 Diaminooctano
<b>V0-oct</b>	Sólido V0 modificado com oct
<b>V3-oct</b>	Sólido V3 modificado com oct
<b>non</b>	1,9 Diaminononano
<b>V0-non</b>	Sólido V0 modificado com non
<b>V3-non</b>	Sólido V3 modificado com non
<b>dec</b>	1,10 Diaminodecano
<b>V0-dec</b>	Sólido V0 modificado com dec
<b>V3-dec</b>	Sólido V3 modificado com dec
<b>dodec</b>	1,12 diaminododecano
<b>V0-dodec</b>	Sólido V0 modificado com dodec
<b>V3-dodec</b>	Sólido V3 modificado com dodec
<b>V0-<math>\alpha</math>-P</b>	Sólido V0 modificado com amina aromática $\alpha$ -Picolina

<b>V0-β-P</b>	Sólido V0 modificado com amina aromática β-Picolina
<b>V0-γ-P</b>	Sólido V0 modificado com amina aromática γ-Picolina
<b>BJH</b>	Função matemática proposta por Barret, Joyer e Halenda
<b>BET</b>	Função matemática proposta Dubinin, Brauner, Emmett e Teller

## **1. Introdução**

A formação de híbridos inorgânico-orgânicos despertou o interesse dos químicos por associar a reatividade dos grupos funcionais das moléculas orgânicas com a resistência a solventes e a ácidos e a estabilidade térmica e mecânica da matriz inorgânica. Esse tipo de síntese tem despertado interesse tanto em termos de formação acadêmica como na possibilidade de aplicar estes produtos híbridos obtidos em diversas áreas.

Os silicatos lamelares possuem destaque na produção destes novos materiais multifuncionais. Várias rotas de reações são efetivas na obtenção destes híbridos. Dentre elas, destacam-se as reações de intercalação, reações de troca iônica e reações de silanização. O estudo destes processos é de fundamental importância no desenvolvimento de novos materiais derivados de silicatos bem como de outras matrizes inorgânicas.

No âmbito desta abordagem, uma curta revisão será apresentada envolvendo métodos de modificações de superfícies, destacando-se a classe dos argilominerais.

### **1.1 Estrutura Cristalina dos Silicatos Lamelares**

Os silicatos podem ser sintéticos ou naturais, dispendo de grupos hidroxilados sobre a superfície, os quais desempenham papel fundamental na habilidade de reagir. No caso particular dos silicatos lamelares ou filossilicatos, destacam-se os argilominerais, cujas propriedades lamelares permitem modificações químicas que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares. Estas rotas são eficazes para que se processe, por exemplo, a imobilização de catalisadores complexos na estrutura de minerais, tornando possível a efetivação de reações no estado sólido, com

grande semelhança às que ocorrem em solução<sup>1</sup>. Este fato minimiza muitas barreiras técnicas associadas ao uso desses complexos como catalisadores homogêneos.

Os argilominerais possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções no espaço, formando lamelas, e átomos fracamente ligados em direção perpendicular a estas lamelas. A região de interação entre as lamelas é conhecida como região interlamelar<sup>2</sup>.

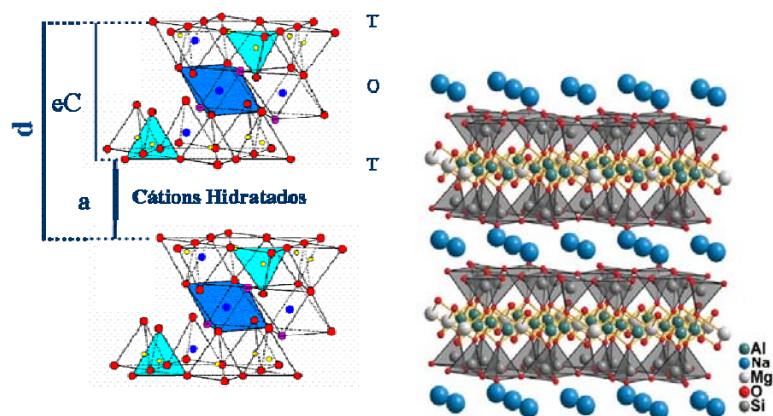
Os componentes químicos principais dos silicatos lamelares são SiO<sub>2</sub> (30–70%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10–40%) e H<sub>2</sub>O (5–10%). Os cristais consistem em lamelas tetraédricas e octaédricas na relação 1:1 e 2:1. As unidades fundamentais são Si(O,OH)<sub>4</sub>, constituindo a rede tetraédrica e M(O,OH)<sub>6</sub> constituindo a rede octaédrica, com M = Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. O espaço interlamelar destes materiais é distinto e inclui grupos -OH das lamelas octaédricas de hidróxido de alumínio ou magnésio e os oxigênios das folhas tetraédricas dos silicatos.

Muitos minerais apresentam isomorfismo, associados à substituição do Si<sup>4+</sup>, nos sítios tetraédricos, por Al<sup>3+</sup>, gerando carga negativa nas lamelas. Para alcançar a neutralidade eletrônica da estrutura, íons de carga contrária, normalmente solvatados por água ou outras moléculas polares, ocupam a região interlamelar e são conhecidos como íons de compensação que podem ser trocados proporcionando novas propriedades ao material. Dependendo do tamanho destes íons, eles podem ser completamente ou parcialmente incorporados no espaço livre entre as lamelas, produzindo forças entre as camadas, a força coulômbica entre a carga negativa, nas lamelas, e positiva dos cátions entre elas. A variabilidade da carga lamelar é reconhecida como uma das características mais importantes dos argilominerais.

Dependendo da carga dos cátions trocáveis, a lamela pode apresentar uma carga eletricamente neutra (pirofilita, talco) ou pode experimentar uma carga líquida negativa  $x + y = 0,25-0,6$  para as esmectitas,  $0,6 - 0,9$  para vermiculitas e 1 para mica, onde x e y representam a carga lamelar e a carga dos cátions trocáveis respectivamente. Em contraste com a mica, os cátions em esmectitas e

vermiculitas podem ser trocados, em particular, por íons de metais de transição. Os espaços interlamelares, de muitos minerais lamelares com estruturas 2:1 apresentam moléculas de água que são envolvidas na formação do mineral e na prevenção do colapso das lamelas. A distância interlamelar de minerais argilosos depende, dentre outros fatores, do tamanho dos cátions trocáveis e da quantidade de água nele contida. Por exemplo, o espaço interlamelar é aproximadamente 1,0 nm em condições anidras para a montmorilonita sódica e varia de 1,25 a 1,90 nm na incorporação de mono-, bi- e triplanos de moléculas de água no espaço interlamelar. Em casos em que as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes estão em contato através de interações do tipo van der Waals. Moléculas neutras podem ser incorporadas entre as lâminas, formando um derivado intercalado. Esta incorporação é acompanhada por uma reação de transferência eletrônica entre a molécula e a lamela<sup>4</sup>.

A Figura 1.1 ilustra a estrutura cristalina de um mineral argiloso destacando constituição lamelar 2:1 e a região interlamelar contendo cátions hidratados.

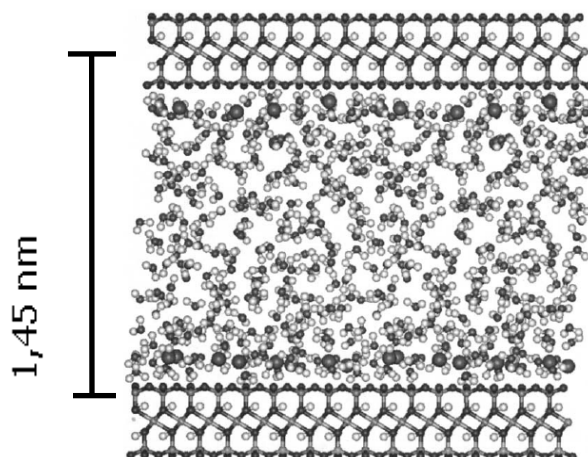


**Figura 1.1** Estrutura de um argilomineral do tipo 2:1.

Os argilominerais ainda podem ser classificados em subgrupos de acordo com a ocupação dos sítios octaédricos. Desta forma eles podem ser dioctaédricos e trioctaédricos. A fórmula geral de silicatos dioctaédricos, onde o  $\text{Al}^{3+}$  ocupa os sítios octaédricos (montmorilonita, muscovita, vermiculita e outras), pode ser representada como  $(\text{Si}_{8-x}\text{M}_x)_4(\text{Al}_{4-y}\text{M}'_y)_6(\text{OH})_4\text{O}_{20}\text{M}''_{(x+y)/n}(\text{H}_2\text{O})_w$ , e os minerais trioctaédricos, onde cátions divalentes ocupam os sítios octaédricos (talco, saponita, biotita, vermiculita) apresentam fórmula geral  $(\text{Si}_{8-x}\text{M}_x)_4(\text{Mg}_{6-y}\text{M}'_y)_6(\text{OH})_4\text{O}_{20}\text{M}''_{(x+y)/n}(\text{H}_2\text{O})_w$ .

## 1.2 Vermiculita

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado pertencente à classe dos silicatos lamelares, podendo apresentar-se na forma trioctaédrica ou dioctaédrica. A composição das suas lamelas é do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa concentra-se na rede tetraédrica, devido às substituições isomórficas do silício no sítio tetraédrico. Esta carga negativa é compensada por cátions hidratados interlamelares (geralmente cátions de Na, Ca e Mg) que são facilmente trocáveis (Figura 1.2).





**Figura 1.2** Estrutura cristalina da vermiculita, representando cátions hidratados e moléculas de água presentes na região interlamelar.

Walker<sup>3</sup> mostrou que a vermiculita saturada com Mg em equilíbrio com uma atmosfera úmida apresenta um espaçamento basal de 1,44 nm. Este estado apresenta dois planos interlamelares incompletos de moléculas de água como conchas de hidratação ao redor dos cátions trocáveis. A imersão em água aumenta o espaçamento basal para 1,48 nm e os dois planos interlamelares de moléculas de água são completados. Neste estudo observou-se que a desidratação da fase com espaçamento basal de 1,44 nm leva a uma fase com espaçamento igual a 1,38 nm, que corresponde a uma estrutura com dois planos de moléculas de água ligeiramente incompletos, com um arranjo diferente da fase com espaçamento de 1,44 nm. Continuando a desidratação, uma fase com distância interlamelar de 1,16 nm é obtida, correspondente a um único plano de moléculas de água. Progressivamente obtêm-se uma fase com distância de 0,90 nm, correspondente a ausência de planos de moléculas de água no espaço interlamelar.

Devido às suas características peculiares, a vermiculita apresenta características físico-químicas especiais, que determinam suas propriedades superficiais e as interações com substâncias orgânicas. Desta forma este argilomineral se apresenta como um ótimo precursor na formação de novos materiais híbridos através de reações na superfície externa e no espaço interlamelar.

### **1.3 Argilas Reestruturadas**

A ativação ácida de argilominerais é um método eficiente na produção de argilas reestruturadas com alta área superficial. Geralmente o tratamento ácido é feito utilizando ácidos inorgânicos e sob temperaturas elevadas. Neste processo os cátions estruturais de Al, Fe e Mg são dissolvidos migrando dos sítios tetraédricos ou octaédricos<sup>5</sup>. Os argilominerais de tipo 2:1 possuem grau de substituição isomórfica variado, constituindo uma classe de materiais precursores de alta potencialidade.

Muitos minerais argilosos são utilizados como precursores na síntese de argilas reestruturadas<sup>7-10</sup>. As aplicações destes materiais são diversificadas, incluindo o uso como catalisadores e adsorventes<sup>6-9</sup>.

## **1.4 Modificação Química de Silicatos Lamelares**

O objetivo deste tópico é resumir os principais mecanismos de reação na síntese de materiais híbridos a partir de silicatos lamelares, destacando os argilominerais. As interações entre matrizes inorgânicas e compostos orgânicos envolvem mecanismos variados que inclui atração eletrostática, ligação de hidrogênio, transferência de elétrons e formação de ligação covalente.

### **1.4.1 Reações de Troca Iônica**

Algumas das primeiras reações citadas na literatura relacionadas à modificação química de silicatos foram às reações de troca iônica. No entanto, uma limitação dessa rota de síntese é que ela ocorre apenas em silicatos carregados, não sendo possível em silicatos neutros<sup>11</sup>.

Os trocadores iônicos são sólidos insolúveis, capazes de trocar íons com a solução. Quando a reação envolve a troca de ânions, os sólidos são classificados como *trocadores aniônicos* e os que trocam cátions como *trocadores catiônicos*<sup>12</sup>. Os argilominerais naturais são trocadores catiônicos.

O número de íons que pode ser trocado por unidade de massa ou volume do trocador é chamado *capacidade de troca* e pode ser expressa em várias unidades, entre elas, mol g<sup>-1</sup>, mg g<sup>-1</sup>, mmol g<sup>-1</sup>. A capacidade de troca

total é o número de íons que, sob condições vantajosas, podem ser trocados por outros íons por unidade de massa de trocador. Já a capacidade efetiva é o valor prático, sempre menor que a capacidade de troca total e característica para um dado processo de troca, já que depende da concentração da solução, da natureza dos íons envolvidos, da temperatura e do tempo de contato da solução com o trocador<sup>13</sup>.

A troca que ocorre em um trocador catiônico  $RMe'$ , pode ser representada pela Equação (1).



onde R é o trocador iônico com o grupo funcional,  $Me'$  é o cátion móvel, disponível para a troca e  $Me_1X$  é o eletrólito em solução. A reação de troca análoga, que ocorre sobre um trocador aniônico, se processa de acordo com a equação de reação (2):



onde, RH é o trocador aniônico com o grupo funcional e  $X_2$  é o ânion móvel disponível para a troca<sup>12</sup>.

A reação de troca pode ocorrer tanto em um sistema estático quanto em um sistema dinâmico. Quando a reação de troca ocorre em um sistema estático, o equilíbrio é estabelecido entre os íons na fase sólida e em solução. Este equilíbrio está de acordo com a lei de ação de massas, com as isotermas de Langmuir e Freundlich e relações similares. No caso da reação de troca ocorrer em um sistema dinâmico, os íons que são removidos deixam o meio reacional e o processo de troca pode levar a uma remoção completa dos íons inicialmente ligados ao trocador. O processo de troca iônica dinâmico normalmente se processa em um trocador iônico fixo, através do qual é passada a solução contendo o íon a ser trocado. Normalmente, é o que ocorre em colunas cromatográficas<sup>13</sup>.

A troca iônica depende tanto das propriedades do trocador quanto das propriedades dos íons submetidos à troca. A afinidade de um íon por um trocador, isto é, a trocabilidade iônica, depende principalmente da carga elétrica do íon, do raio iônico e do grau de hidratação. Quanto maior a carga do íon, maior é a força com a qual ele é atraído pelos grupos funcionais de

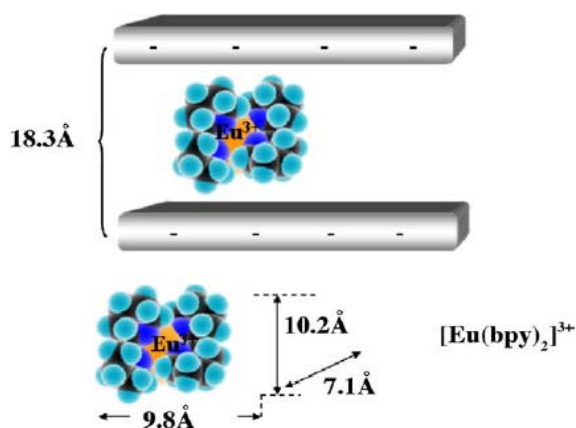
carga oposta sobre o trocador iônico e, portanto, maior será a sua capacidade de troca, isto é, mais difícil será removê-lo durante o processo de regeneração do trocador<sup>14</sup>. No caso de íons equivalentes, a magnitude de seus raios é decisiva para sua capacidade de troca. Quanto maior o volume do íon mais fraco é o seu campo elétrico em solução e, sendo assim, menor é o seu grau de hidratação. O então chamado *raio hidrodinâmico* de íons diminui com o aumento do peso atômico e, por isso, sua energia de troca, energia com a qual o íon é transportado da solução para o trocador iônico, aumenta.

Sendo assim, pode-se concluir que a capacidade de troca de cátions é inversamente proporcional ao raio de hidratação do mesmo. No entanto, essa regra não é válida para íons dos elementos de transição. O grau de hidratação depende da concentração da solução, temperatura, presença de contaminantes e fatores similares<sup>14</sup>.

A trocabilidade de íons depende também do pH da solução. Dois fenômenos são de igual importância nesse sentido: o grau de dissociação dos grupos funcionais do trocador iônico e a presença de íons  $H^+$  e  $OH^-$  em solução que competem com outros íons que serão trocados.

Apesar dos esforços feitos para descrever o processo de troca iônica, baseando-se em dados experimentais e em considerações teóricas, ainda não existe uma teoria completa que explique este processo, já que a troca iônica é acompanhada por outros processos tais como adsorção, quimissorção, ou reações catalíticas<sup>15</sup>.

Muitos trabalhos envolvendo reações de troca iônica em silicatos lamelares são publicados anualmente, sendo aplicados em diversos campos. Um exemplo é a síntese de um material híbrido envolvendo a troca do sódio pelo complexo de európio no espaço interlamelar da bentonita<sup>16</sup>. Neste caso, as propriedades de luminescência do európio (III) são preservadas dentro do sólido inorgânico (Figura 1.3)<sup>16</sup>.



**Figura 1.3** Reação de troca iônica  $[\text{Eu}(\text{bpy})_2]^{3+}$  em um silicato lamelar.

O efeito tóxico causado por metais pesados no meio ambiente, particularmente em reservatórios de água, tem conduzido a um grande esforço para identificar métodos para a separação e remoção destes metais. Muitos minerais argilosos se mostram eficientes na remoção de metais pesados em soluções aquosas através de reações de troca iônica<sup>17-19</sup>. Materiais propícios a este tipo de reação possuem diversas outras aplicações, entre elas, materiais empregados como catalisadores<sup>20</sup>.

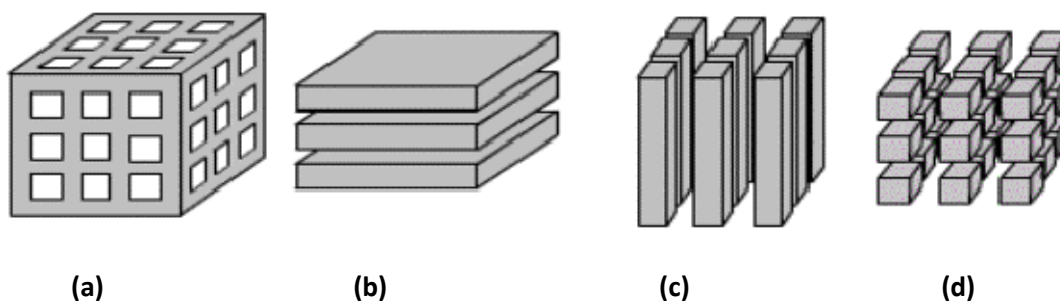
Complexos catiônicos, inseridos nos sítios cristalinos de diversos minerais argilosos, estão sendo objeto de estudo de diversos pesquisadores<sup>21,22</sup>. As reações de troca dos cátions interlamelares por complexos do tipo  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  em uma matriz argilosa foram avaliadas. O híbrido sintetizado se mostrou altamente efetivo na degradação de alguns poluentes orgânicos em pH neutro através da fotocatalise<sup>21</sup>. Outros complexos como  $[\text{Al}(\text{Uréia})_6]^{3+}$  e  $[\text{Cr}(\text{Uréia})_6]^{3+}$  foram investigados, quando trocados, com sucesso, pelos cátions interlamelares da vermiculita<sup>22</sup>.

#### 1.4.2 Reações de Intercalação

Acredita-se que o fenômeno de intercalação foi descoberto pelos chineses em meados do século VII<sup>23</sup>. A intercalação corresponde a inserção reversível de espécies "convidadas", que podem ser átomos, moléculas ou íons, em uma matriz "hospedeira", que contém um sistema interconectado de sítios cristalinos vazios de tamanho apropriado. A reação de intercalação pode ser generalizada pela Equação (3):



As reações de intercalação são usualmente reversíveis, podendo ser caracterizadas como processos topoquímicos, mantendo a integridade dos sítios cristalinos que são conservados no curso destas reações. Estas reações ocorrem à temperatura ambiente, em contraste com o método de síntese convencional no estado sólido que requer uma temperatura maior que 600° C. Diversas matrizes hospedeiras sofrem reações de intercalação a baixas temperaturas, incluindo estruturas tridimensionais, bidimensionais, unidimensionais e até moleculares (Figura 1.4).



**Figura 1.4** Representação de matrizes hospedeiras com diferentes estruturas. (a) estrutura 3-D, (b) estrutura 2-D, (c) Linear 1-D e (d) Molecular (0-D).

O processo de intercalação possibilita orientar e manipular espécies intercaladas e alterar reatividade, propriedades eletrônicas e ópticas de ambos, hóspede e hospedeiro, sendo esta uma maneira efetiva para obtenção de nanossistemas inorgânico-orgânicos. Nanocompósitos multilamelares inorgânico-orgânicos têm atraído considerável atenção

devido à grande versatilidade desses sistemas. Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com o propósito de se obter nanocompósitos a partir de silicatos lamelares. Nanocompósitos são materiais constituídos em duas ou mais substâncias com interfaces bem definidas, pelo menos uma destas substâncias é nanoestruturada (tamanho de 1 a 100 nm) em uma, duas, ou três dimensões. O mesmo é válido aos espaçamentos entre as redes e camadas formadas pelo composto orgânico e o componente inorgânico<sup>24</sup>. Três tipos de nanocompositos são possíveis (Figura 1.5):

- Nanocompósitos de intercalação: Ocorre a inserção de um composto orgânico, que pode ser uma matriz polimérica, na região interlamelar.
- Nanocompósitos de floculação: Conceitualmente possuem a mesma definição dos nanocompósitos de intercalação, porém ocorre floculação devido a interações extremidade - extremidade da superfície hidroxilada das lamelas do silicato.
- Nanocompósitos esfoliados: As camadas do silicato são separadas em uma matriz polimérica contínua, por uma distância que depende da sua carga lamelar.



**Figura 1.5** Representação dos diferentes tipos de nanocompósitos formados entre um polímero e um silicato lamelar.

A síntese de nanocompósitos de intercalação, a partir de silicatos lamelares, produz materiais aplicados nas mais diversas áreas, como biologia

e medicina, em virtude das suas propriedades de intercalação bem pronunciadas. A estrutura e as propriedades físico-químicas destes materiais e a natureza da atividade de suas superfícies foram investigada em grande detalhe<sup>25</sup>.

Existe um interesse crescente no desenvolvimento de materiais capazes de retirar poluentes em meio aquoso. Neste caso, os híbridos derivados de argilominerais são promissores. Um exemplo é a imobilização de pesticidas orgânicos em minerais argilosos modificados como montmorilonita, caulinita e paligosskita<sup>26</sup>. Materiais modificados através desta rota de reação também são utilizados para remover, de forma eficiente, metais pesados em meio aquoso<sup>27</sup>.

Novos materiais envolvendo a inserção de medicamentos em silicatos tem sido investigados<sup>28,29</sup>. Um exemplo recente consiste nos híbridos obtidos entre argilas do tipo esmectita e 5-fluorouracil, uma droga anticancerígena utilizada nas últimas décadas, foi explorada<sup>30</sup>.

As propriedades de híbridos obtidos a partir de reações de intercalação entre corantes e argilas foram relatadas recentemente<sup>31,32</sup>. A montmorilonita saturada com azul de metileno mostrou uma relação entre a concentração do corante e a quantidade de monômeros e agregados intercalados<sup>33</sup>.

Outro exemplo interessante é a imobilização de enzimas em silicatos lamelares com o objetivo de manter a atividade deste hospedeiro dentro da matriz inorgânica melhorando suas propriedades finais<sup>34</sup>.

As reações de intercalação envolvendo polímeros e silicatos lamelares, têm sido exploradas devido a possibilidade destes novos materiais melhorarem as propriedades do polímero livre. Estas melhorias incluem a resistência ao aquecimento<sup>36</sup>, diminuição da permeabilidade a gases<sup>37</sup>, aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis<sup>38</sup>, entre outras. Embora a química da intercalação de polímeros com silicatos



lamelares adequadamente modificados seja conhecida há muito tempo<sup>39,41</sup>, o campo de nanocompósitos de silicatos lamelares e polímeros tem experimentado grande impulso recentemente. Dois fatos principais têm estimulado a intensificação desses estudos: 1) A síntese de uma fibra sintética pela Toyota, nanocompósito 6(N6)/montmorilonita (MMT)<sup>41</sup>, para qual a adição de quantidades muito pequenas de silicatos lamelares na matriz polimérica resultaram em melhorias pronunciadas nas propriedades térmicas e mecânicas do polímero; 2) a observação de que é possível fundir polímeros com silicatos lamelares sem o uso de solventes orgânicos<sup>42</sup>. Atualmente, quase todos os tipos de matrizes poliméricas têm sido avaliadas.

Geralmente, duas características particulares dos silicatos lamelares são consideradas para este tipo de nanocompósito. A primeira é a habilidade das partículas dos silicatos para dispersão em camadas individuais. A segunda é a habilidade da química de suas superfícies por reações com moléculas orgânicas e cátions inorgânicos.

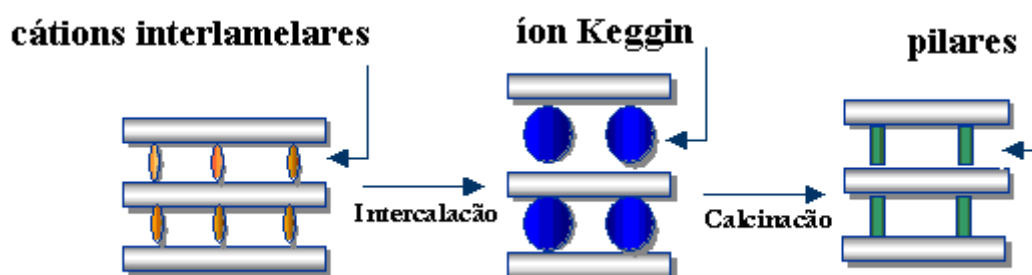
A mistura física de um polímero e um silicato lamelar pode não formar um nanocompósito. Em sistemas imiscíveis, a interação física é fraca entre o composto orgânico e os componentes inorgânicos, implicando em propriedades mecânicas e térmicas inferiores. Em contraste, interações fortes entre o polímero e o silicato lamelar melhoram suas propriedades consideravelmente.

Os minerais argilosos naturais normalmente contêm íons hidratados de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e neste estado são miscíveis em polímeros hidrofílicos<sup>43</sup>, como óxido de polietileno (PEO)<sup>44</sup> ou polivinil (PVA)<sup>45</sup>. Para que outros silicatos se tornem miscíveis em outras matrizes poliméricas é preciso converter a superfície hidrofílica do silicato, permitindo a intercalação de muitos outros polímeros. Geralmente, isto pode ser feito através de reações de troca iônica dos cátions interlamelares do silicato por um surfactante catiônico do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. Neste caso, a energia de superfície do material inorgânico é diminuída, melhorando as características do novo material, resultando em um maior espaçamento basal. Adicionalmente, a modificação com surfactantes incorpora na matriz

grupos funcionais que podem reagir com o polímero ou, em alguns, casos inicia a polimerização de monômeros<sup>39,46</sup>.

Um aspecto muito interessante no estudo destes novos materiais é a possibilidade de direcionar as propriedades finais, de acordo com a aplicação desejada. Diante da necessidade do desenvolvimento da química verde, poderia-se obter materiais poliméricos, sem o uso de componentes tóxicos ou nocivos na sua fabricação, possibilitando um processo de degradação natural. Como exemplo, uma quantidade muito grande de plásticos, produzidos principalmente a partir de combustíveis fósseis, é consumida e descartada no ambiente, não degradando espontaneamente. A incineração destes produz quantidades apreciáveis de gás carbônico, contribuindo para o efeito estufa, bem como gases tóxicos em alguns casos. Recentemente, o estudo das propriedades vários nanocompósitos biodegradáveis mostrou propriedades satisfatórias para diversas aplicações. Foi publicada a preparação de nanocompósitos biodegradáveis entre silicatos lamelares e polímeros<sup>38,47-49</sup>.

Reações de pilarização para obtenção de sólidos aplicados em catálise, envolvem uma etapa de intercalação, seguida de uma etapa de calcinação (Figura 1.6), que tem como função eliminar a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas. Estas reações são freqüentemente realizadas introduzindo agentes de cadeia longa como aminas, ácidos e álcoois (C4–C18)<sup>52</sup>, além de polihidroxicações de vários metais<sup>51,52</sup>.



**Figura 1.6** Processo de intercalação convencional.

O processo de pilarização determina a porosidade do espaço interlamelar. Um ponto importante é que a temperatura de colapso pode ser superada introduzindo cátions grandes e estáveis termicamente, capazes de agirem como pilares, fixando o espaço interlamelar e prevenindo a aderência entre as camadas devido a remoção de água ou de outro solvente.

A argila mais estudada em processos de pilarização é a montmorilonita devido a facilidade de intercalação, expansão das suas lamelas e disponibilidade deste material. Os materiais lamelares pilarizados, baseados em montmorilonita, possuem grande aplicação prática, particularmente em adsorção e catálise. A montmorilonita intercalada com óxido de cério originou um material amorfo com porosidade permanente e alta estabilidade térmica<sup>53</sup>.

Diversas sínteses envolvendo pilares mistos são relatadas na literatura. A modificação de montmorilonita por intercalação com oligômeros polihidroxycátions de Fe–Cr aumenta sua capacidade de adsorção, estabilidade térmica e área superficial<sup>54</sup>.

Um estudo recente envolvendo a intercalação de polihidroxycátions de  $Al^{3+}$  contendo  $Fe^{3+}$  e  $Ce^{3+}$ , na bentonita, conduziu à formação de argilas pilarizadas com propriedades catalíticas importantes em três reações de impactos ambientais: oxidação de fenol em meio aquoso diluído, oxidação de monóxido de carbono e propan-2-ol em fase gasosa<sup>55</sup>. Em outro trabalho, foi investigado a adsorção de um herbicida e seus produtos de degradação em um silicato lamelar<sup>56</sup>. As argilas pilarizadas foram preparadas por intercalação de policátions de alumínio (III), ferro (III) ou titânio (IV) no espaço interlamelar da montmorilonita, seguido por co-adsorção de brometo de cetiltrimetilamônio. A capacidade de adsorção destes novos sólidos microporosos aumentou.

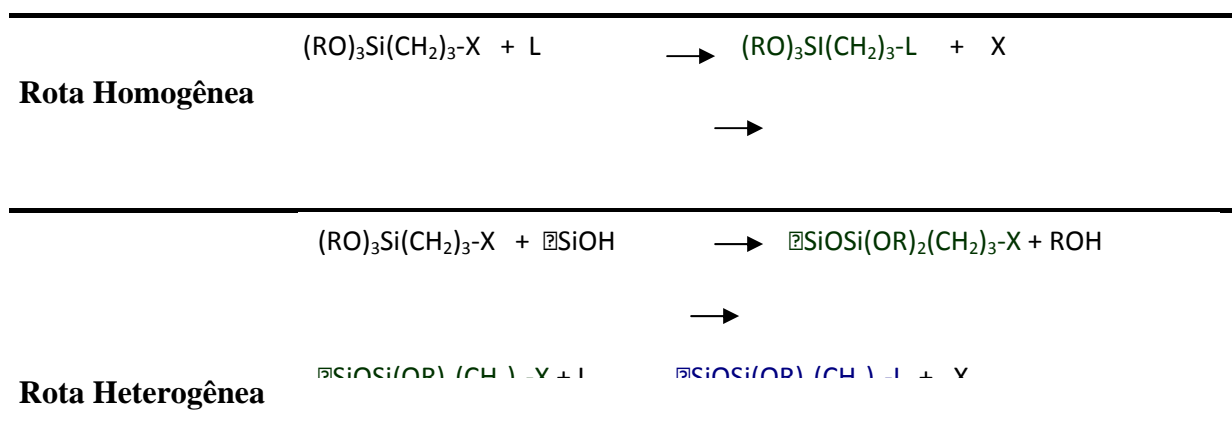
### **1.4.3 Reações de Silanização**

A reação de silanização em silicatos tem permitido o ancoramento covalente de diferentes grupos funcionais na superfície hidroxilada destes sólidos inorgânicos, sendo uma rota efetiva para obtenção de materiais

híbridos. Estes materiais multifuncionais possuem uma ampla faixa de aplicações<sup>57</sup>.

As reações de silanização de uma superfície consistem no uso de um modificador que contém um determinado grupo orgânico, neste caso um alquilalcoxissilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais<sup>58</sup>. O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia poderá sofrer novas reações, aumentando o número de espécies imobilizadas<sup>59</sup>, conforme ilustrado na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1** Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional<sup>59</sup>



No processo de silanização de superfícies, dois métodos podem ser destacados a funcionalização com silanos por hidrólise e funcionalização através da ligação covalente via condensação.

A funcionalização de silanos por hidrólise em presença de água proveniente do substrato mineral, atmosfera ou gerada *in situ*. Nos métodos tradicionais, são utilizados os sistemas com solventes aquosos. No caso de um silano  $R_nSiR'_{(n-4)}$ , em que  $R'$  é um grupo hidrolisável, os grupos silanóis resultantes da hidrólise de  $R'$  são usualmente lábeis e condensam formando ligações siloxanos com outros grupos silanóis, tanto na superfície do mineral como na solução. Tipicamente, os silanos hidrolisáveis condensam em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos, os quais interagem com o

substrato por ligação de hidrogênio. Durante a reação de silanização em meio aquoso, freqüentemente ocorre um extensivo grau de ligações cruzadas, produzindo uma multicamada de silano tridimensional na superfície, ao invés de uma cobertura de monocamada bidimensional. A silanização em múltiplas camadas resulta em produtos instáveis sob condições alcalinas<sup>58</sup>.

As coberturas em monocamada podem ser produzidas pela reação do substrato com organosilano, contendo apenas um grupo hidrolisável. No entanto, as superfícies resultantes ainda exibem algumas características do mineral precursor, devido à presença de grupos hidroxilas remanescentes<sup>58</sup>.

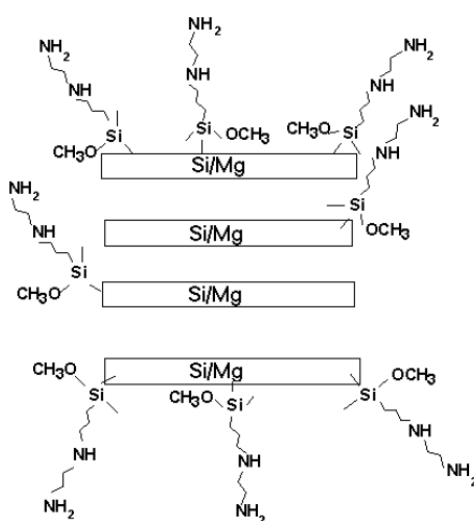
A silanização em meio aquoso é um método inconveniente por ser difícil controlar a extensão da oligopolimerização em solução, resultando em coberturas de superfície não reprodutíveis. Outros problemas envolvem o processo de cura, em que as propriedades do substrato e as espécies em solução interagem com a superfície e influenciam na determinação das características da recente superfície modificada. Alguns exemplos desse tipo de processo foram utilizados na obtenção da caulinita modificada com silanos de diferentes funcionalidades<sup>54</sup> e, também, com a mica<sup>60, 61</sup>.

A funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície pode ocorrer via condensação com os silanóis da superfície ou com hidroxilas na ausência de água. Deve-se destacar que, para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Esta condição exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado a que a amostra será submetida poderá ser decisivo sobre a natureza do produto final. Há poucos trabalhos envolvendo a silanização de filossilicatos nestas condições.

A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. É possível combinar as vantagens da fase inorgânica, como alta estabilidade térmica, mecânica e resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico com capacidade de

interagir com diversas espécies, como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas e outros.

O derivado da reação de silanização do talco sugere uma estrutura como mostrada na Figura 1.7, em que os grupos orgânicos derivados dos alcoxissilanos  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}$  (onde  $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  e  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ) estão ancorados superficialmente via grupos OH do magnésio<sup>62</sup>.

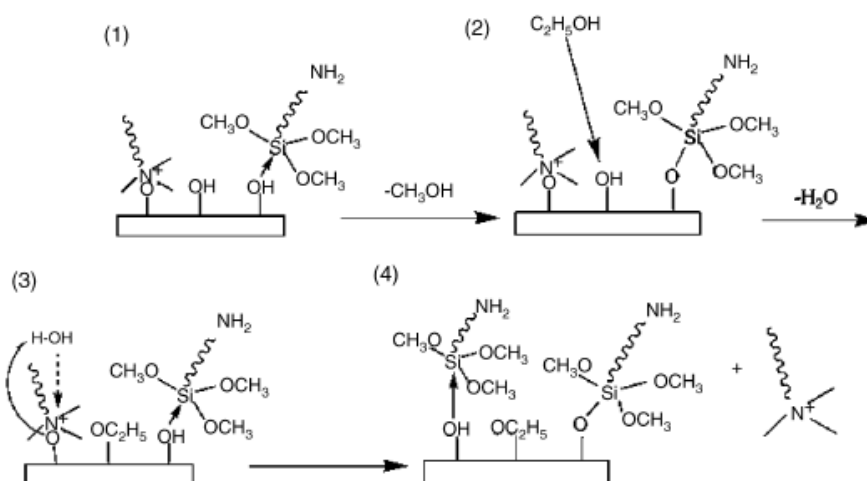


**Figura 1.7** Ilustração de matriz inorgânica lamelar contendo grupos orgânicos ancorados por reação com OH superficiais.

Zhang e colaboradores<sup>63</sup> relataram a modificação da montmorilonita com alquilamônio. O material obtido foi reagido com trimetilclorosilano, substituindo os grupos hidroxilados das extremidades do silicato lamelar. Considerando que esta reação libera HCl, foram executadas duas reações: uma na presença e outra na ausência de hidrogenocarbonato de sódio. Na ausência do sal, o próton que foi gerado *in situ* poderia substituir uma porção dos íons alquilamônio, que mais adiante poderia reagir com trimetilclorosilano. O produto tem um espaçamento basal menor que a própria montmorilonita modificada inicialmente (20 Å). Se o próton é

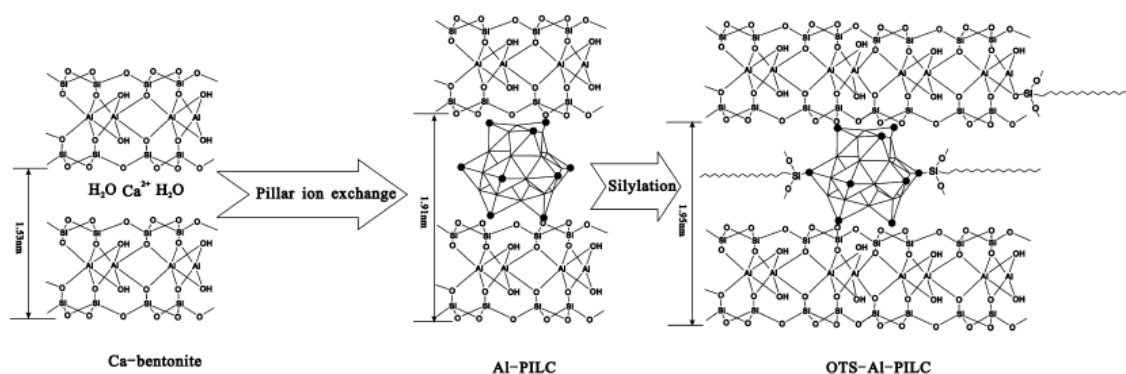
neutralizado pelo íon hidrogenocarbonato, só os grupos silanóis das extremidades reagem com o trimetilclorosilano. O produto obtido manteve o mesmo espaçamento basal do precursor. Desta forma, nanocompositos podem ser fabricados através da reação do polietileno com o produto da reação de silanização em que o bicarbonato foi utilizado. As extremidades e o espaço interlamelar devem permitir a entrada de polímeros não polares, como polietileno, no espaço interlamelar da argila.

O produto da reação de silanização da magadeíta modificada e o agente sililante aminopropiltrimetoxilano<sup>66</sup> sugere a estrutura mostrada na Figura 1.8. Híbridos formados entre a vermiculita e o cloropropiltrimetoxilano e reações posteriores foram investigadas, resultando em materiais dotados de centros básicos de nitrogênio propícios a adsorção de metais em meio aquoso<sup>65</sup>.



**Figura 1.8** Modelo para o produto de reação do aminopropiltrimetoxilano na superfície da magadeíta<sup>65</sup>.

Em uma rota de reação interessante, nanocompósitos envolvendo a bentonita pilarizada com óxidos de alumínio e posteriormente silanizada com alquilclorosilanos foram sintetizados (Figura 1.9). A silanização foi bem sucedida, conferindo a este material novos sítios ativos<sup>66</sup>. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X.



**Figura 1.9** Esquema proposto para reação de pilarização e silanização da bentonita.

Em resumo, pesquisas envolvendo materiais híbridos funcionais despertam o interesse crescente dos cientistas, fornecendo a oportunidade única do estudo de rotas de obtenção de materiais inteligentes envolvendo as três áreas: inorgânica, orgânica e biologia. Modificações químicas em silicatos lamelares, incluindo reações de troca iônica, intercalação, pilarização e silanização, são estudados extensivamente, com o intuito de obter materiais multifuncionais com propriedades otimizadas.

Minerais argilosos naturais podem ser modificados e são amplamente aplicados como catalisadores heterogêneos, adsorventes de poluentes orgânicos, trocadores de íons tóxicos entre outras. Propriedades como capacidade de troca iônica, carga lamelar, área superficial e porosidade influenciam na capacidade de reação. A síntese destes novos materiais, muitas vezes, requer temperaturas baixas, tornando-as rotas experimentais efetivas, possibilitando cada vez mais o uso destes compostos em escala industrial.

As técnicas de caracterização dos novos produtos, em geral, são bem elucidadas e envolvem difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, análise térmica e medidas de área superficial, entre outras.



## 2. Objetivos Gerais e Específicos

O presente trabalho tem como objetivo geral a obtenção de materiais híbridos a partir do argilomineral vermiculita, utilizando diversas rotas de reações, dentre elas, reações de intercalação, reações de troca iônica e reações de silanização.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Síntese de sólidos reestruturados a partir da vermiculita por lixiviação ácida;

- ✓ Síntese de híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de silanização da vermiculita e sólidos reestruturados com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano;

- ✓ Cloração da vermiculita e dos sólidos reestruturados utilizando cloreto de tionila e reações subsequentes com as diaminas alifáticas diaminoetano, 1,4-diaminobutano e 1,6-diaminohexano;

- ✓ Intercalação de diaminas alifáticas de cadeias longas, parcialmente protonadas, na vermiculita e nos sólidos reestruturados;

- ✓ Caracterização textural, morfológica e estrutural dos diversos sólidos precursores e modificados por diversas técnicas como espectroscopia na região do infravermelho, RMN de  $\text{Si}^{29}$ ,  $\text{Al}^{27}$  e  $\text{C}^{13}$ , análise elementar CHNS, análise química, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e área superficial.

- ✓ Aplicação dos híbridos derivados da vermiculita em processos adsorptivos para íons de cobre (II) em solução aquosa.

### 3. Materiais e Métodos








#### 3.1 Reagentes

Foi utilizado neste trabalho o argilomineral vermiculita, proveniente da cidade de Santa Luzia - PB.

##### 3.1.1 Aminas

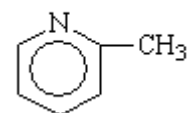
As aminas (Aldrich) foram utilizadas sem purificação prévia. Elas estão relacionadas na Tabela 3.1:

**Tabela 3.1** Relação da aminas utilizadas como reagentes

Amina	Fórmula estrutural
Diaminoetano MM = 60,1	
1,4 -Diaminobutano, 99% MM=188,03	
1,6 - Diaminoexano MM=116,20	
1,8 - Diaminooctano,98 % MM=144,26	
1,9 - Diaminononano,98% MM = 158,28	
1,10 - Diaminodecano, 97% MM= 172,31	
1,12 - Diaminododecano, 98% MM=200,36	

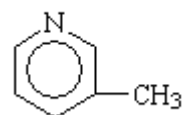
$\alpha$  - Picolina, 98%

MM= 93,13



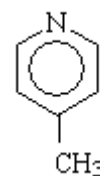
$\beta$  - Picolina

MM= 93,13



$\delta$  - Picolina

MM= 93,13



### 3.1.2 Demais Reagentes

- ✓ O agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano(ALDRICH)
- ✓ Cloreto de tionila (CHEMIKA)
- ✓ Os Sais cloreto de sodio (MERCK), acetato de sodio (MERCK), Nitrato de cobre triidratado (VETEC)
- ✓ Peróxido de hidrogênio P.A (MERCK)
- ✓ Os Ácidos clorídrico e acético (MERCK).
- ✓ As Bases hidróxido de amônia e Tris (hidroximetil)-aminometano - THAM (MERCK)

### 3.1.3 Solventes

Os solventes utilizados neste trabalho foram: Xileno (VETEC), N,N-dimetilformamida (VETEC), propanona (VETEC) e etanol (MERK) todos com grau analítico.

### **3.2 Purificação da Vermiculita Natural**

#### **3.2.1 Eliminação da Matéria Orgânica**

**Inicialmente 300 g do argilomineral vermiculita foram suspensos em 300 cm<sup>3</sup> de solução tampão acetato de sódio pH = 5. A mistura foi mantida sob agitação com aquecimento controlado a uma temperatura de 323 K. Em seguida, adicionou-se 120 cm<sup>3</sup> de peróxido de hidrogênio 100 volumes e manteve-se a reação sob agitação e aquecimento durante 72 h. O material obtido foi decantado e lavado várias vezes com água deionizada.**

#### **3.2.2 Argila Monoiônica**

A argila obtida anteriormente foi colocada em uma solução de NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup>, por 7 horas, sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Em seguida a argila foi lavada com água deionizada e seca sob vácuo a temperatura ambiente.

### **3.3 Reações com a Vermiculita Purificada**

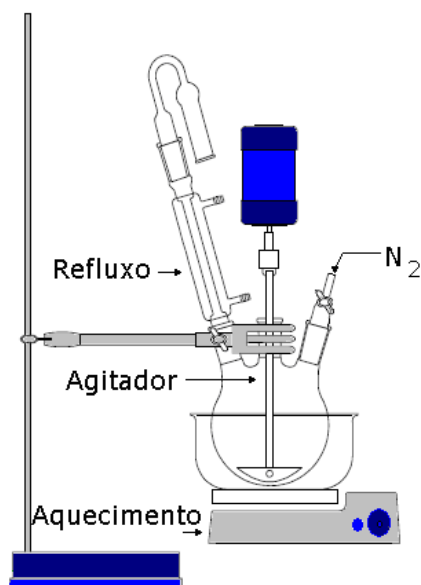
#### **3.3.1 Obtenção de Sólidos Reestruturados a Partir da Vermiculita**

A vermiculita sódica (V0) foi submetida ao processo de lixiviação ácida. Neste processo, o sólido V0 foi colocado em contato com uma solução de HCl  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$  na razão  $1 \text{ g} : 10 \text{ cm}^3$ , sob agitação mecânica, a temperatura ambiente. Foram avaliadas as mudanças estruturais ocorridas em função do tempo de contato com o ácido: 24 h (V1), 48 h (V2), 72 h (V3) e 96 h (V4). As suspensões foram filtradas e lavadas com água deionizada até teste de cloreto negativo.

### **3.3.2 Modificação Química da Vermiculita e Sólidos Reestruturados com 3-Mercaptopropiltrimetoxissilano**

Os sólidos V0, V1, V2, V3 e V4 foram secos a vácuo, a 393 K com o objetivo de eliminar a água fisicamente adsorvida em suas superfícies.

Em seguida, 3,0 g de cada sólido foram dispersos em 100 ml de xileno, sob agitação a temperatura de 353 K em atmosfera de  $\text{N}_2$  (Figura 3.1). Após estabilização da temperatura, adicionou-se 5 ml do agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxilano, seguindo as mesmas condições durante 6, 12, 24 e 48 horas. Os sólidos obtidos foram lavados com uma mistura de propanona e etanol e secos sob vácuo durante 6 horas. Os produtos obtidos a partir da reação de silanização foram denominados V0-SH, V1-SH, V2-SH, V3-SH e V4-SH.

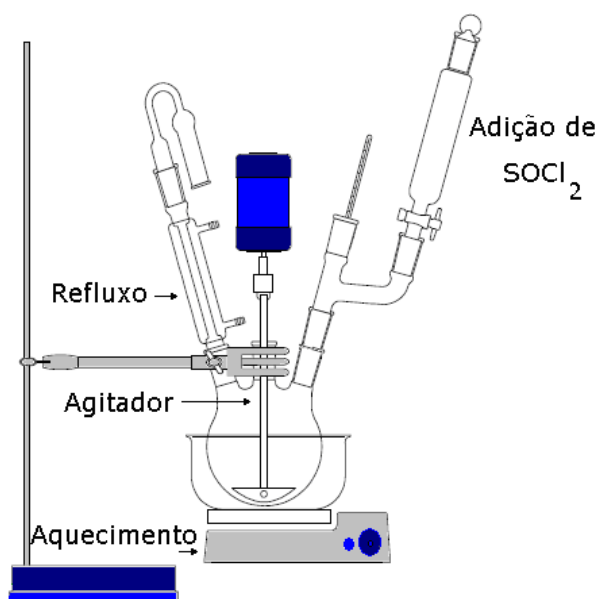


**Figura 3.1** Sistema utilizado para modificação dos sólidos V0, V1, V2, V3 e V4 com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

### 3.3.3 Cloração da Vermiculita (V0) e do Sólido Reestruturado (V3)

Pesou-se 6 g do sólido V0 e adicionou-se 120 cm<sup>3</sup> de N,N-dimetilformamida (DMF) em uma balão de fundo redondo com capacidade pra 500 cm<sup>3</sup>. A suspensão foi mantida sob agitação a temperatura de 343 K. Adicionou-se a suspensão anterior 20 cm<sup>3</sup> de cloreto de tionila (OSCl<sub>2</sub>), gota a gota através de um funil de adição<sup>67</sup>. Após a adição cuidadosa, a mistura permaneceu por um período de 4 h. O sólido obtido foi filtrado a vácuo e lavado com uma solução de NH<sub>4</sub>OH 4% para neutralizar e retirar os produtos indesejáveis. Em seguida, o material foi lavado com propanona e seco sob vácuo durante 12 h.

O mesmo procedimento foi realizado para a cloração do sólido reestruturado V3. Os produtos da reação de cloração foram denominados V0-Cl e V3-Cl.

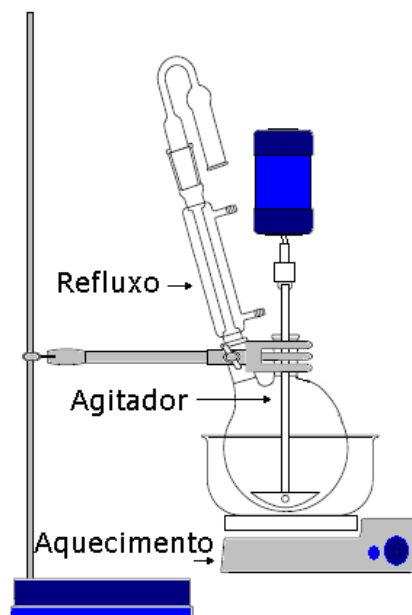


**Figura 3.2** Sistema utilizado para reação de cloração dos sólidos V0 e V3 com cloreto de tionila.

### 3.3.4 Reações Subseqüentes com os Sólidos Clorados

Os sólidos V0-Cl e V3-Cl foram tratados com as diaminas de cadeia carbônica crescente. Pesou-se 4g ds V0-Cl e V3-Cl e adicionou-se 20 cm<sup>3</sup> de diaminoetano<sup>67</sup>. A mistura foi mantida a 353 K sob agitação mecânica por um período de 12 h (Figura 3.3).

Da mesma forma, diaminoetano, 1,4 diaminobutano e 1,6 diaminohexano foram ancoradas na superfície dos sólidos V0 e V3 não clorados, como reação controle para avaliar o efeito da cloração nestes sólidos.



**Figura 3.3** Sistema utilizado para reações com as diaminas alifáticas na superfície dos sólidos V0, V0-Cl, V3 e V3-Cl.

### 3.3.5 Ensaio de Adsorção de Íons $\text{Cu}^{2+}$ em Meio Aquoso

#### 3.3.5.1 Efeito do Tempo

Nestes experimentos, 50,0 mg do sólido V0 e seus derivados, foi suspenso em 20,0 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de nitrato de cobre de concentração 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. A suspensão foi mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 2 a 72 h. A



quantidade de metal foi determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908AA.

### **3.3.5.2 Efeito do pH**

As isotermas de adsorção em diferentes condições de pH foram construídas adicionando-se 50,0 mg dos sólidos precursores V0 e V3 e seus derivados a 10,0 cm<sup>3</sup> da solução de nitrato de cobre 0,02 mol dm<sup>-3</sup> e 10,0 cm<sup>-3</sup> da solução tampão. Os tampões utilizados foram: HAc/NaAc de pH 5,0-7,0 e THAM/HCl de pH 8,0-9,0. A suspensão foi mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K durante períodos previamente estabelecidos. Após esse tempo, a quantidade do cátion metálico remanescente foi medida por espectroscopia de absorção atômica.

### **3.3.5.3 Isotermas de Concentração**

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se o método de batelada<sup>68,69</sup>. Para a adsorção, 50,0 mg dos sólidos V0, V3, V0-et, V0-Cl-et, V3-et e V3-Cl-et foram suspensos em 20,0 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de nitrato de cobre triidratado, cujas concentrações variaram de 0,001 a 0,010 mol dm<sup>-3</sup>. As suspensões foram mecanicamente agitadas durante um tempo previamente estabelecido, em uma mesa agitadora a temperatura de 298 K. Os sólidos resultantes foram separados por filtração e o conteúdo de cobre em cada amostra foi determinado através de espectroscopia de absorção atômica.

O número de mols fixo de íons Cu<sup>2+</sup> adsorvidos por grama do sólido,  $N_f$ , foi calculado utilizando a Equação (4)

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m}$$

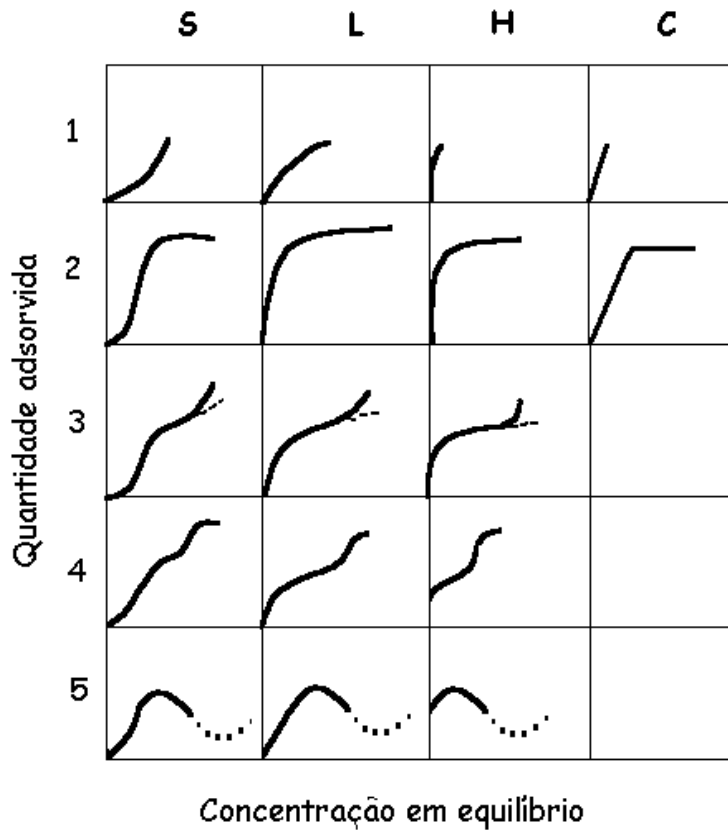
onde  $N_i$  representa o número de mols inicialmente presente na solução,  $N_s$  o número de mols contidos no sobrenadante e  $m$  a massa em gramas dos sólidos estudados.

#### 3.3.5.4 Modelos de Isotermas

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Ela pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações sobre o mecanismo de adsorção (Figura 3.4).

As isotermas de adsorção sólido – solução podem ser classificadas segundo sistema desenvolvido por Gilles<sup>70,71</sup>, em quatro classes denominadas *S*, *L*, *H* e *C* baseadas na forma inicial da isoterma.

- **L** (Langmuir) : Concavidade para baixo, são as mais comuns e indicam adsorção em monocamadas.
  - **S**: Côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.
  - **H**: correspondem a adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.
  - **C**: Comuns em adsorventes microporosos, possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.



**Figura 3.4** Classificação das isotermas, segundo Gilles

### 3.3.5.5 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir admite que a superfície do sólido consiste de um certo número de sítios ativos, onde toda espécie adsorvida interage apenas com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície<sup>71</sup>.

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:

$$N_f = V\Delta C/m \quad \text{Eq.}$$

(5)

O  $N_f$  é a quantidade de soluto adsorvido por massa,  $m$  do adsorvente em gramas;  $\Delta C$  é a variação na concentração do soluto, antes e após a adsorção 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, sob 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:

$$K = X_1^\sigma X_2' / X_1' X_2^\sigma, \quad \text{Eq. (6)}$$

sendo  $X_1^\sigma$  e  $X_2^\sigma$  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.

$$\mathbf{K = X_1^\sigma a_2 / X_2^\sigma a_1.} \quad \text{Eq. (7)}$$

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

$$b = K/a_2 \quad \text{Eq. (8)}$$

Observando que  $X_1^\sigma + X_2^\sigma = 1$ , a Equação (9), pode ser descrita como:

$$X_1^\sigma = b a_1 / 1 + b a_1 \quad \text{Eq. (9)}$$

substituindo  $X_1^\sigma$  por  $N_f/N_s$ , onde  $N_f$  é a 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, podemos escrever a Equação (10) como:

$$N_f = N_s b a_1 / 1 + b a_1 \quad \text{Eq. (10)}$$

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

Considerando uma aproximação com a condição ideal e trabalhando algebricamente a Equação (10) obtém-se chamada *equação de Langmuir*:

$$\frac{X_s}{N_f} = [N_s b]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad \text{Eq. (12)}$$

### **3.3.6 Reações da Vermiculita V0 e do Sólido Reestruturado V3 com Diaminas Protonadas**

Foram suspensos 4 g do sólido V0 em 50 cm<sup>3</sup> de solução 0,10 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> (onde n = 8, 9, 10 e 12). A mistura foi colocada em uma mesa agitadora onde permaneceu por um período pré-estabelecido de 48 h.

O solvente utilizado na preparação das soluções das diaminas foi uma solução 0,05 mol dm<sup>-3</sup> de HCl para promover a protonação parcial dos grupos -NH<sub>2</sub>.

O mesmo procedimento foi realizado para incorporar os grupos orgânicos nitrogenados na superfície do sólido reestruturado V3.

### **3.3.7 Reações da Vermiculita Sódica com Aminas Aromáticas**

#### **3.3.7.1 Efeito do Tempo**

Os ensaios de adsorção foram realizados analisando-se a dependência do tempo com as quantidades adsorvidas de aminas. O tempo de contato com a solução aquosa 0,01 mol dm<sup>-3</sup> da amina foi de 12, 24, 36, 48 e 72 horas. A quantidade de amina na solução sobrenadante foi determinada com titulação ácido-base.

### 3.3.7.2 Efeito da Concentração

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se o método de batelada. Para a intercalação, 50,0 mg da vermiculita sódica, V0, foi suspensa em 20,0 cm<sup>3</sup> de solução aquosa das aminas aromáticas  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\delta$ -picolina cujas concentrações variaram de 0,001 a 0,010 mol dm<sup>-3</sup>. As suspensões foram agitadas durante 48 h, em uma mesa agitadora a temperatura de 298 K. Os sólidos resultantes foram separados por filtração e o conteúdo da amina em cada amostra foi determinado através de titulação ácido-base utilizando-se HCl 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. Os produtos híbridos foram denominados V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P.

O número de mols fixo das aminas adsorvidas por grama do sólido ( $N_f$ ) foi calculado utilizando a Equação (8)

### 3.3.7.3 Adsorção de Íons Cu<sup>+2</sup>

Para a adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, amostras de 25 mg do sólido modificado com a maior quantidade de amina, foram suspensos em 25,0 cm<sup>3</sup> de soluções aquosas de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,010 mol dm<sup>-3</sup>. As soluções foram agitadas mecanicamente para 12, 24, 36, e 48 h, para a determinação do melhor tempo de adsorção. Após a separação dos sólidos, as concentrações de íons Cu (II) foram calculadas usando espectroscopia de absorção atômica.

Uma reação controle foi realizada, nas mesmas condições, envolvendo a adsorção de Cu<sup>+2</sup> na vermiculite sódica (V0).

### **3.4 Métodos de Caracterização**

#### **3.4.1 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho vermiculita sódica (V0) e seus derivados foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e com 32 acumulações, através da técnica de pastilas de  $\text{KBr}^{66}$ , com 1 % de massa da amostra. Foi utilizado um espectrofotômetro Bomen, série MB, com transformada de Fourier.

#### **3.4.3 Difratometria de Raios-X**

As amostras de vermiculita e seus derivados foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi a de  $\text{K}\alpha\text{Cu}$ . A varredura foi feita na faixa de  $2\theta = 1,5 - 70^\circ$ , a uma velocidade de  $0,67^\circ \text{ s}^{-1}$ .

#### **3.4.4 Cristalinidade Relativa**

A cristalinidade relativa é calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração. A evolução da cristalinidade relativa dos sólidos foi obtida considerando 100% cristalina a mostra com maior intensidade do pico 002 e 0 % cristalina, a amostra que apresenta o pico, da mesma família de planos, com menor intensidade. O valor de CR foi calculado de acordo com a equação:



$$CR = \frac{I - I_o}{I_{100} - I_o} \times 100 \quad \text{Eq. (12)}$$

onde  $I$  representa a intensidade do pico em análise,  $I_o$  e  $I_{100}$  são as intensidades mínima e máxima da série de sólidos estudada.

### 3.4.5 Análise Elementar

As análises de carbono e nitrogênio foram feitas em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400, no Instituto de Química da Unicamp. Utilizou-se também o Analisador Elementar Fisons Instruments, modelo EA-1110 CHNS-O, do Instituto de Química da USP, São Carlos, para determinar o teor de enxofre nas amostras.

### 3.4.6 Ressonância Magnética Nuclear

Para amostras sólidas de carbono os sinais foram obtidos em espectrômetro AC/300P Bruker utilizando a técnica de rotação do ângulo mágico (MAS)<sup>67</sup>. Os parâmetros utilizados para amostras sólidas foram: 75,47 e 59,63 MHz de frequência para  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , respectivamente; tempo de aquisição entre 0,11 e 0,17 s, intervalo entre pulsos, sendo de 2 s para  $^{13}\text{C}$  e 4 s para  $^{29}\text{Si}$ , tempo de contato entre 1 e 2 ms, e varredura entre 12500 e 26000 para  $^{13}\text{C}$  e entre 1500 a 3500 para o  $^{29}\text{Si}$ .

Os espectros de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance, modelo DRX-300, operando em um campo magnético de 7,05 Tesla, com frequência de 78,2 MHz. As amostras foram acondicionadas em rotores de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) de 5 mm de diâmetro e sob rotação de 6 kHz. Foi utilizada uma seqüência de pulsos simples, com

comprimentos de pulsos de 7  $\mu\text{s}$  e intervalo de 0,3 s. Os espectros foram obtidos após a realização de 5000 varreduras.

### **3.4.7 Análise Térmica**

A vermiculita tratada e os híbridos obtidos pela intercalação das aminas alifáticas foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG). As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, SHIMADZU, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 283 K  $\text{min}^{-1}$ . A faixa de temperatura foi de 273-1200 K.

### **3.4.8 Análise Textural**

A isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K foi obtida usando um porosímetro Micromeritics ASAP 2010, conectado a um micro computador. Nas medidas de área, um volume de gás nitrogênio é adsorvido a diversas pressões, recobrando inteiramente a superfície do sólido com uma camada monomolecular a 77 K.

O volume do microporo foi obtido utilizando-se o *método t*. Neste método, a quantidade de nitrogênio adsorvido ( $\text{mL g}^{-1}$ ) é colocada em um gráfico em função da espessura da multicamada ( $t$ ), medida sobre um material poroso padrão, com constante C de BET comparável. O volume do microporo foi determinado pela extrapolação da reta do platô até o valor máximo no eixo Y e o volume dos mesoporos foi determinado pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

### **3.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSTM-300. As amostras sólidas foram fixadas sobre uma fita de carbono de dupla face e, posteriormente, foram recobertas com ouro. A voltagem empregada foi de 20 keV e corrente de 18 mA.

## 4. Obtenção dos Sólidos Reestruturados a partir do Argilomineral Vermiculita

### 4.0 Análise Química

A análise química geralmente é realizada segundo o método clássico <sup>72</sup> que, apesar de demorado, permite a obtenção de resultados bastante precisos. As determinações usuais são: perda ao fogo e determinações de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e MnO.

O resultado da análise química da vermiculita natural é apresentado na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Composição química percentual da vermiculita natural

<b>Sólido</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Perda ao fogo</b>
V0	44,62	9,18	5,46	20,44	0,78	0,11	18,93

As amostras lixiviadas apresentam algumas mudanças em relação à composição da vermiculita. A quantidade de SiO<sub>2</sub> aumenta devido à dissolução dos outros componentes. Após lixiviação ácida, a quantidade de alumínio, ferro e magnésio diminuem, conforme dados descritos na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Composição percentual química das amostras lixiviadas

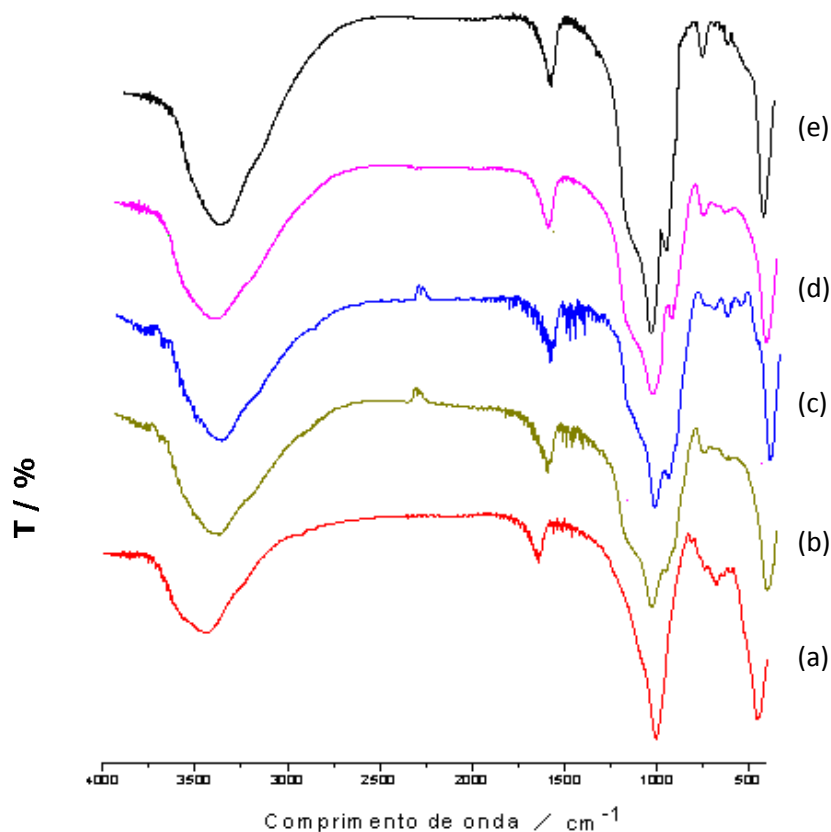
<b>Sólidos</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>
<b>V1</b>	53,0	8,15	5,67	11,14
<b>V2</b>	55,9	6,90	5,05	9,68
<b>V3</b>	55,9	5,65	4,23	8,44
<b>V4</b>	55,9	4,02	4,70	8,60

#### 4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 4.1 relaciona os espectros da vermiculita sódica e seus derivados após tratamento ácido. No espectro (a), referente a V0, observa-se uma forte absorção em  $1000\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a deformação axial dos grupos siloxanos (Si-O-Si) presentes na estrutura da vermiculita<sup>68</sup>. O estiramento vibracional do grupo Al-O, nos sítios tetraédricos, aparece em  $678\text{ cm}^{-1}$ . Os picos próximos a  $1635$  e  $3420\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos as deformações angular e axial associadas aos grupos OH, respectivamente. Estes grupos estão presentes na estrutura do argilamineral na forma de silanóis livres e hidratados. Os grupos M-O, onde M é Fe, Al ou Mg, presentes em sítios octaédricos<sup>74</sup>, absorvem entre  $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , sendo visualizado no espectro da V0 próximos a  $808\text{ cm}^{-1}$ .

O tratamento ácido conduziu a algumas mudanças nos espectros dos sólidos lixiviados em relação à vermiculita sódica. O pico referente aos grupos siloxanos em  $1000\text{ cm}^{-1}$  foi deslocado para a região entorno de  $1071\text{ cm}^{-1}$ , característico das silicas<sup>78</sup>, enquanto que o estiramento vibracional referente a ligação Al-O presente na estrutura tetraédrica, diminuiu sua intensidade. O movimento vibracional da ligação Al-O (Al octaédrico) surge nas amostras lixiviadas entorno de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Em  $975\text{ cm}^{-1}$  é possível identificar uma pequena banda relacionada a deformação axial dos grupos silanóis (Si-O-H)<sup>76</sup> formados. Tal fato resulta do processo de lixiviação que ocasiona a formação de novos grupos hidroxila.

Em síntese, o processo de lixiviação ácida ocasiona a exposição dos grupos hidroxilas, proporcionando a formação de novos sítios ácidos de Bronsted-Lowry que são responsáveis pela reatividade destes sólidos.



**Figura 4.1** Espectros de transmissão na região do infravermelho 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  da V0 (a), V1 (b), V2 (c), V3 (d) e V4 (e).

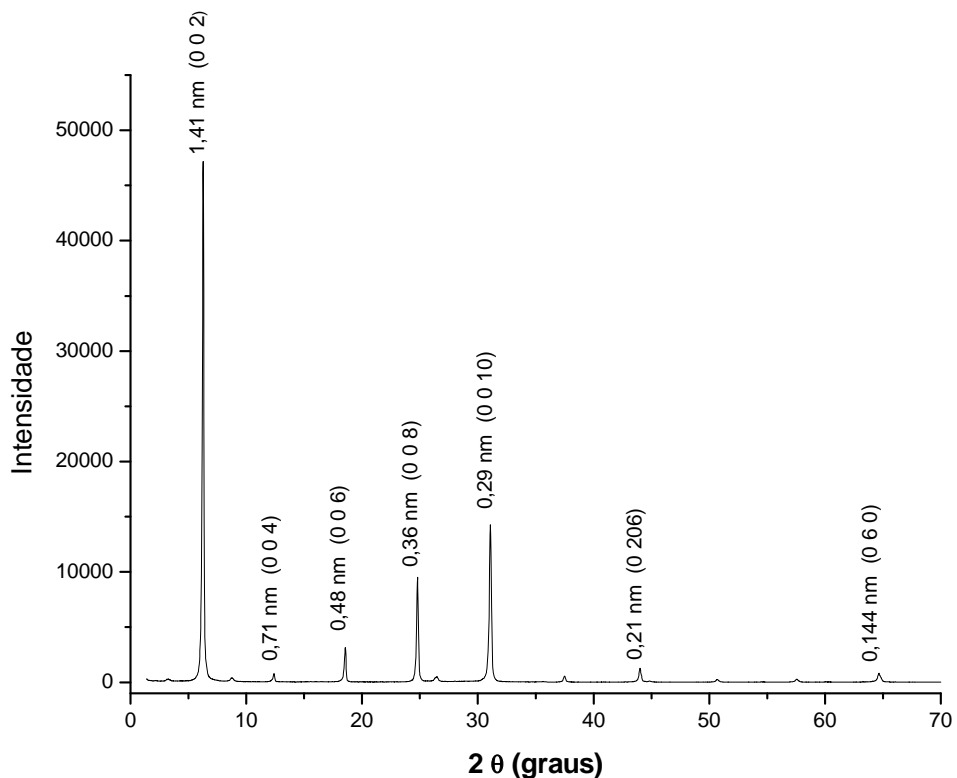
## 4.2 Difratometria de Raios-X

### 4.3.1 Difratograma da Vermiculita

Conforme dados da análise química descritos na seção 4.1, em meio ácido, o alumínio e ferro estruturais são dissolvidos levando a uma destruição parcial ou total da estrutura cristalina da vermiculita. As análises dos difratogramas de raios X são de fundamental importância para avaliar as mudanças na cristalinidade dos sólidos derivados da vermiculita. Entretanto, argilominerais submetidos a tratamentos ácidos prolongados ou

sob certas condições de temperatura tornam-se amorfos e a técnica de difratometria de raios X passa a ser menos importante.

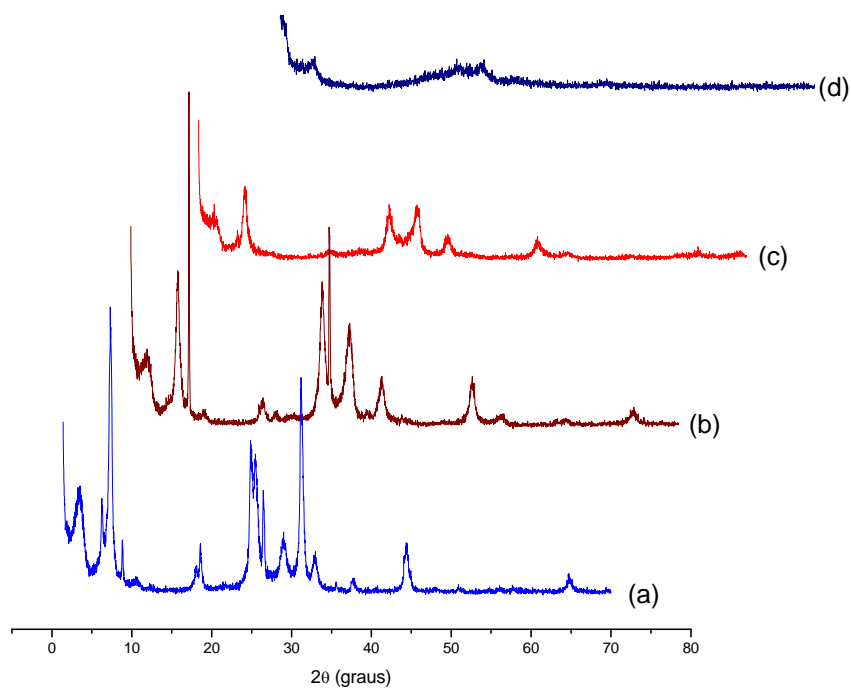
A Figura 4.2 corresponde ao difratograma da vermiculita sódica (V0). As distâncias interlamelares ( $d$ ) são consistentes com as observadas na literatura para este argilomineral<sup>80</sup>. A vermiculita é classificada como dioctaédrica se apresentar valores de  $d$ , referente ao plano 060, entre 0,149 e 0,150 nm, e como trioctaédrica quando  $d$  assume valores entre 0,151 e 0,153 nm. A vermiculita em estudo apresenta valor de  $d$  igual a 0,149 nm, sugerindo que este argilomineral possui estrutura dioctaédrica, ou seja, cátions trivalentes de alumínio e/ou ferro ocupam os sítios octaédricos.



**Figura 4.2.** Difratograma de raios X da vermiculita sódica (V0).

### 4.3.2 Difratogramas dos Sólidos Reestruturados

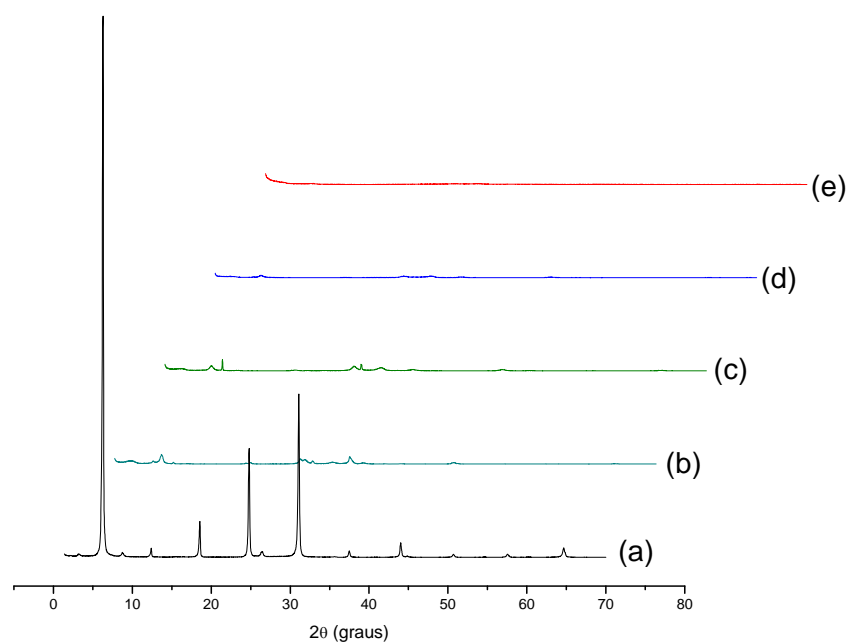
A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios X para as argilas reestruturadas obtidas em diferentes tempos de contato com o ácido clorídrico.



**Figura 4.3** Difratogramas de raios X da (a) V1, (b) V2, (c) V3 e (d) V4.

Em primeira análise, uma mudança significativa na intensidade entre os sólidos lixiviados e a vermiculita precursora é observada, sendo melhor visualizada na Figura 4.4.





**Figura 4.4** Relação entre as intensidades dos picos para (a) V0, (b) V1, (c) V2, (d) V3 e (e) V4.

À medida que o tempo de contato com o ácido aumenta, a cristalinidade dos sólidos diminui. Este comportamento é atribuído a maior quantidade de metais dissolvidos durante o processo de lixiviação e, portanto, há uma maior destruição na estrutura cristalina da vermiculita.

Para avaliar as alterações na cristalinidade de forma quantitativa, calculou-se a cristalinidade relativa (CR) e a largura a meia altura dos picos (FWHM) utilizando dados fornecidos pelo programa computacional Peak Fit, descritos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** Parâmetros do pico 002 dos sólidos V1, V2 e V3

<b>Sólidos</b>	<b>Amplitude (I) (002)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>CR* %</b>	<b>FWHM (graus)</b>
<b>V0</b>	35999,59	1,41	100	0,13
<b>V1</b>	594,60	1,25	0,00	0,27
<b>V2</b>	887,05	1,02	0,83	0,31

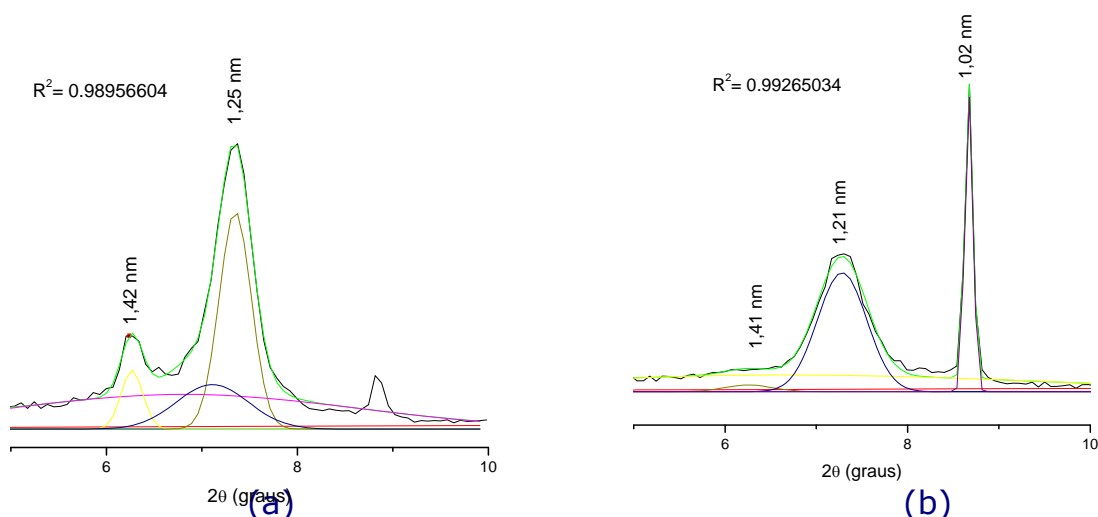
\* Cristalinidade relativa calculada em relação ao pico 002 mais intenso.

O pico entorno de  $6,27^\circ$ , correspondente a distância interlamelar de 1,41 nm, não é mais observado a partir do sólido V2, enquanto que no sólido V1 a sua intensidade cai drasticamente em relação ao argilomineral V0 precursor. A diminuição na cristalinidade relativa (CR) é expressiva após o processo de lixiviação ácida. Este resultado era esperado, tendo em vista que a destruição parcial da estrutura do mineral aumenta cada vez que mais cátions de alumínio e ferro estruturais são dissolvidos.

A lixiviação ácida conduz a uma menor organização, a longo alcance, da estrutura, caracterizada pelo aumento nos valores da largura a meia altura (FWHM) para os sólidos reestruturados.

Nos difratogramas dos sólidos V1 e V2, identificamos a presença de vários picos na região entre 3 e 10 graus ( $2\theta$ ) relacionados a fases interstratificadas. Com um tempo de contato mais prolongado (72 e 96 horas) ocorre a destruição parcial da estrutura cristalina da vermiculita, gerando um sólido de baixa cristalinidade.

Para uma melhor avaliação destes picos, foi realizada a simulação dos difratogramas, conforme Figura 4.5.



**Figura 4.5** Deconvolução dos picos na região de  $2\theta = 0$  a 11 graus para os sólidos (a) V1 e (b) V2

Uma mudança gradativa na localização dos picos é observada. Para V1 três fases são formadas devido à mudança na constituição original da vermiculita. A dissolução de cátions de alumínio presentes na camada tetraédrica gera uma diminuição na carga lamelar. Com isso, alguns cátions de compensação hidratados e moléculas de água migram do espaço interlamelar a fim de manter o equilíbrio entre as cargas. Desta forma, como o processo de lixiviação é heterogêneo, várias fases são observadas estando relacionadas a estágios contendo um, dois e três planos de água<sup>101</sup>.

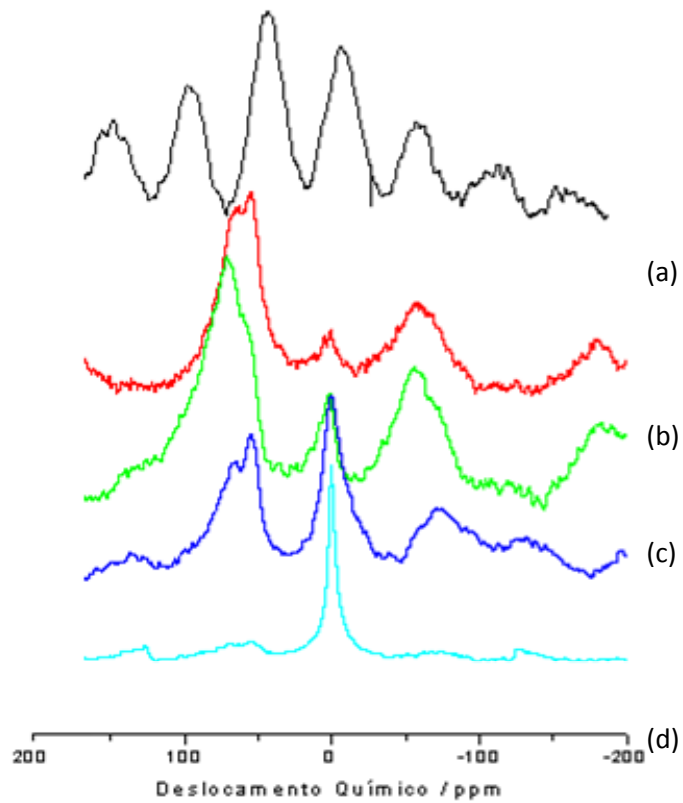
Para o sólido V1 percebe-se a coexistência de uma fase em 1,42 nm, correspondente a dois planos de moléculas de água, com as fases interstratificadas com  $d = 1,25$  nm e 0,96 nm (1/0 planos de moléculas de água). A simulação da curva do sólido V2 apresenta a fase com  $d = 1,21$  nm coexistindo com a  $d = 1,02$  nm relativas a estruturas contendo 1 e 0 planos de moléculas de água, respectivamente.

### **4.3 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido**

Os dados relativos à ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  fornecem informações importantes sobre a mudança estrutural da vermiculita após a lixiviação ácida. Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos a fim de elucidar o mecanismo deste processo, determinando a vizinhança química dos átomos de Al e Si nos sólidos derivados da vermiculita.

#### **4.4.1 Núcleo de $^{27}\text{Al}$ da Vermiculita e Sólidos Reestruturados**

Os espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  dos sólidos lixiviados evidenciam a presença de Al em sítios tetraédricos ( $\text{Al}_{\text{Tet}}$ ) e octaédricos ( $\text{Al}_{\text{Oct}}$ ) (Figura 4.6).



(e)  
**Figura 4.6** Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  da vermiculita e sólidos reestruturados: (a) V0, (b) V1, (c) V2, (d) V3 e (e) V4.

Observa-se que as espécies tetraédricas diminuem com o aumento do tempo de lixiviação, apresentando sinais entre 65,8 e 71 ppm<sup>76</sup>. As espécies químicas e seus respectivos deslocamentos químicos estão relacionados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Deslocamentos químicos referentes ao  $^{27}\text{Al}$  tetraédrico e octaédrico.

Sólidos	Espécie Química		
	$\text{Al}_{\text{Tet}}$	$\text{Al}_{\text{Tet}}$	$\text{Al}_{\text{Oct}}$
	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)
<b>V0</b>	60,3	-	0,72
<b>V1</b>	65,2	54,8	0,87
<b>V2</b>	70,4	54,8	1,34
<b>V3</b>	66,4	54,8	0,33
<b>V4</b>	67,5	-	0,40

A posição do  $\text{Al}_{\text{Oct}}$  independe da natureza dos cátions interlamelares dos diversos tipos de argilominerais, cuja estrutura é do tipo 2:1<sup>79</sup>. Este fato é esperado, pois estes cátions se encontram a certa distância do alumínio octaédrico e assim não influenciam o sinal de forma significativa.

Para minerais dioctaédricos como pirofilita, muscovita e margarita, os sinais de  $\text{Al}_{\text{Oct}}$  aparecem em torno de 1-2 ppm<sup>79</sup> e a influência da composição do argilomineral não é significativa. Ao contrário, a composição da folha octaédrica modifica ligeiramente a posição do sinal de  $\text{Al}_{\text{Oct}}$ . Em minerais cuja estrutura é trioctaédrica, que contém pequenas quantidades de Al na folha octaédrica (flogopita e vermiculita trioctaédrica), cada íon de  $\text{Al}_{\text{Oct}}$  deve estar cercado por seis íons de Mg e o sinal  $\text{Al}_{\text{Oct}}$  aparece entre 5-6 ppm, Por outro lado, este valor é mais alto que os observados para minerais dioctaédricos, onde cada íon de  $\text{Al}^{+3}$  é cercado por três Al e três vacâncias. Este valor é consistente com o encontrado para a vermiculita utilizada neste estudo, confirmada pela difratometria de raios X como dioctaédrica. Resumidamente, a posição do sinal de  $\text{Al}_{\text{Oct}}$  parece só depender da natureza de cátions localizados como segundos vizinhos na folha octaédrica.

Em relação ao  $Al_{Tet}$ , o deslocamento químico depende da natureza dos cátions vizinhos presentes tanto na folha tetraédrica como na octaédrica e no espaço interlamelar<sup>79</sup>.

É possível observar que o tratamento ácido leva a uma diminuição das espécies tetraédricas e aumento do sinal relativo ao alumínio octaédrico, resultando em uma progressiva transformação da vermiculita em sólidos reestruturados. Com o tratamento ácido mais severo (96 h), os sinais das espécies tetraédricas não foram observados, comprovando o colapso da estrutura, anteriormente confirmado pela difratometria de raios X.

A síntese dos sólidos reestruturados é caracterizada por significativa mudança estrutural do silicato de origem. A extração completa de cátions octaédricos conduz a formação de uma sílica amorfa<sup>80</sup> e, como mostrado nos espectros de RMN de  $^{27}Al$ , tal fato não ocorreu na faixa de tempo estudada.

#### **4.4.2 Núcleo de $^{29}Si$ da Vermiculita e Sólidos Reestruturados**

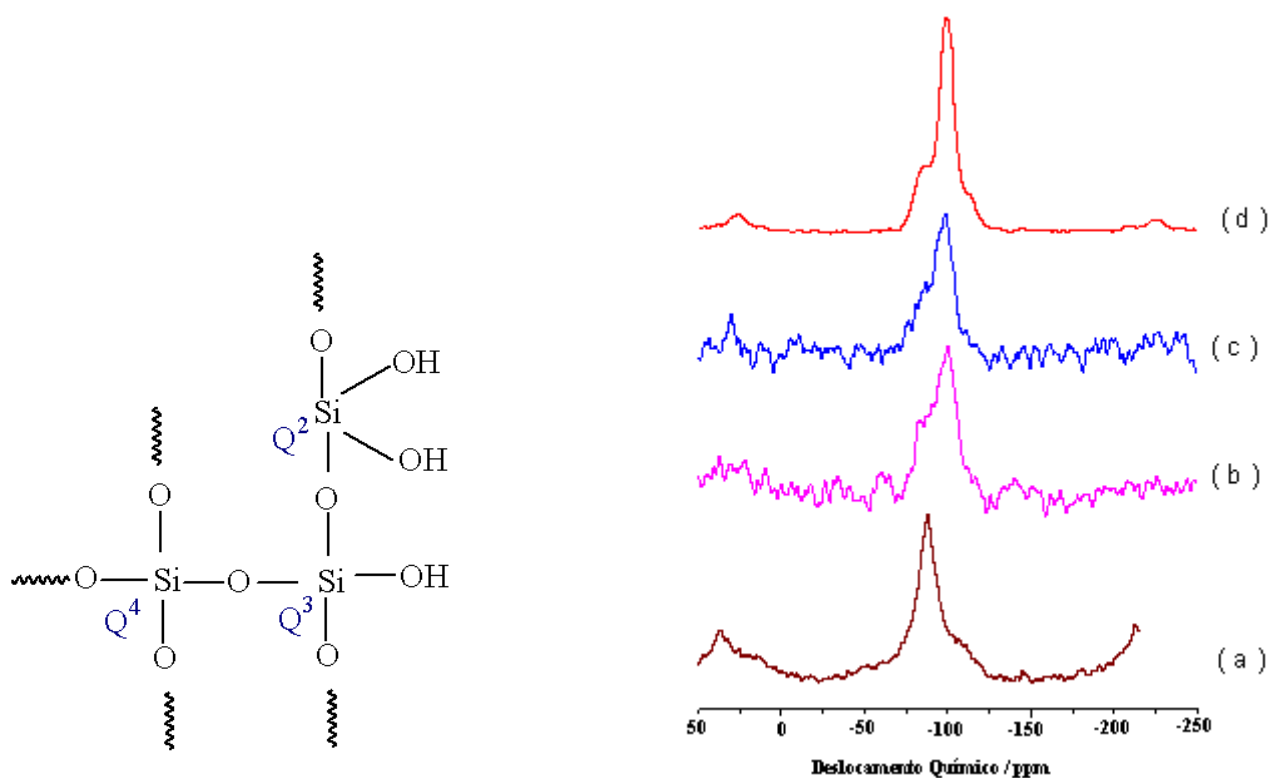
Existem quatro possibilidades distintas de vizinhanças do átomo de Si na estrutura da vermiculita sódica, em consequência das substituições isomórficas na lamela octaédrica. São elas:  $SiO_4$  cercado por três  $SiO_4$ , dois  $SiO_4$  + um  $AlO_4$ , um  $SiO_4$  + dois  $AlO_4$ , e três  $AlO_4$ .

Os espectros de RMN de  $^{29}Si$ , ilustrados na Figura 4.7, mostram a progressiva transformação da vermiculita em seus derivados. Os grupos siloxanos ( $(Si-O)_4-Si$ ), cujo sinal de ressonância é indicado como  $Q^4$ , apresentam deslocamento químico em torno de -110 ppm, Os grupos silanóis,  $((Si-O)_3-Si-OH)$  ou  $((Si-O)_2-Si-OH_2)$ , são denominados  $Q^3$  e  $Q^2$  com sinais próximos a -100 e -90 ppm respectivamente<sup>81</sup>.

O espectro (a), referente à V0, apresenta um pico próximo a -88 ppm que está relacionado com a estrutura da vermiculita  $(Si(Si_2Al))^{84}$ . Foram

identificados também picos em torno de -95 ppm e -106 ppm relacionados aos grupos  $Q^3$  e  $Q^4$ .

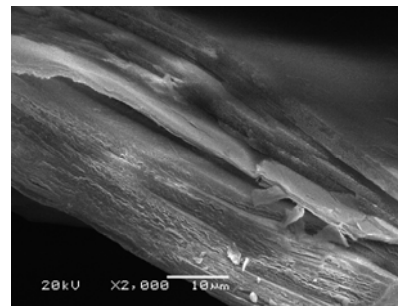
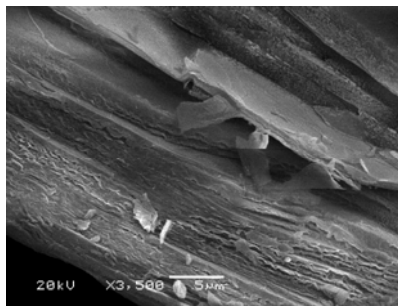
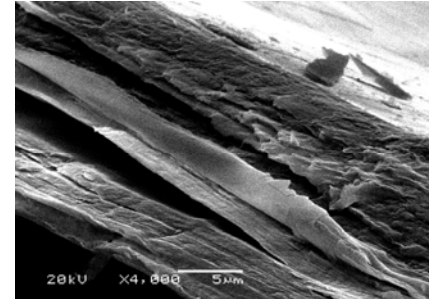
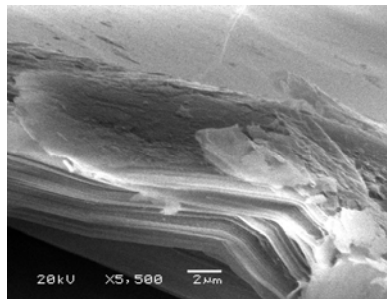
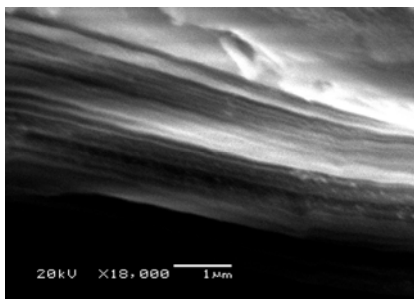
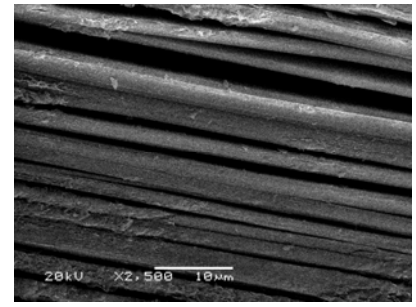
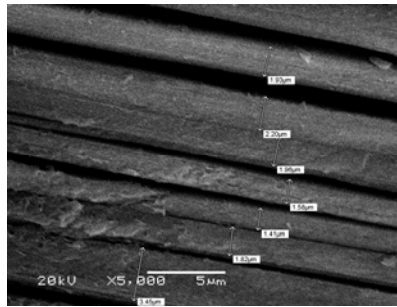
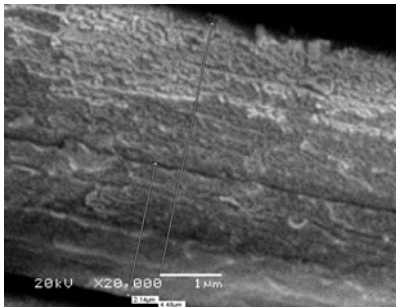
Nos demais espectros surgem um pico intenso em valores mais negativos (em torno de -100 ppm), relacionado ao grupo  $Q^3$ , confirmando a formação dos grupos silanóis após lixiviação ácida. Os pequenos sinais em torno de -110 ppm são atribuídos ao grupo  $Q^4$  ( $(Si-O)_4-Si$ ).



**Figura 4.7** Espectros de RMN de  $^{29}Si$  dos sólidos reestruturados. (a) V0, (b) V1, (c) V2 e (d) V4

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV sugerem uma morfologia em formas de placas. O tempo de contato com o ácido induziu a esfoliação do material caracterizada pela remoção de água do espaço interlamelar. Percebe-se também uma deformação da superfície do sólido provavelmente devido à desidratação (Figura 4.8).





(b)

(c)

**Figura 4.8** Imagens obtidas por MEV da morfologia da (a) V1, (b) V2 e (c) V4.

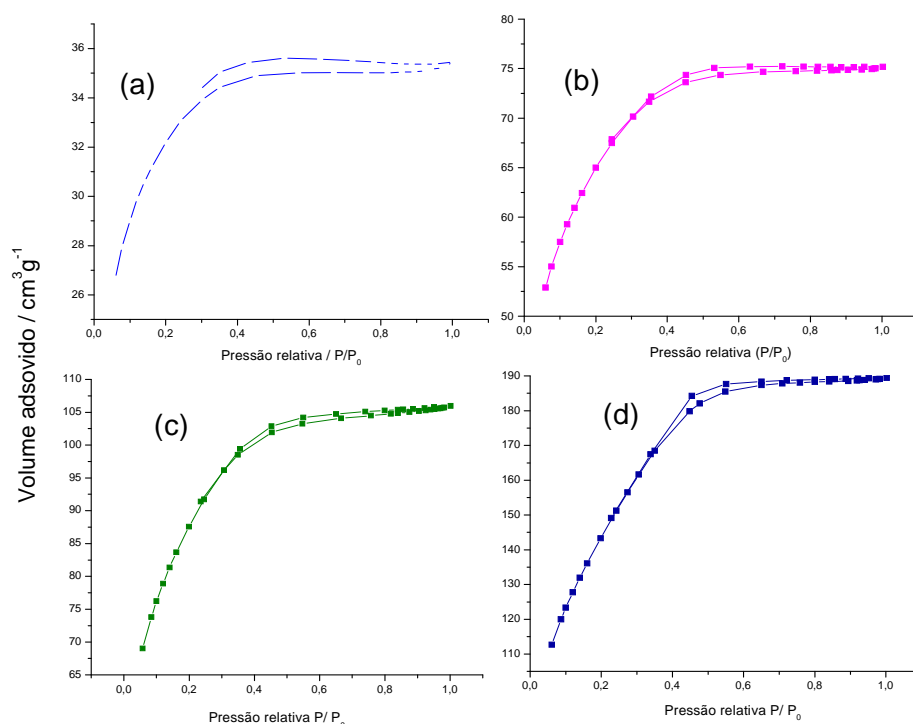
#### **4.6 Análise Textural**

A caracterização textural dos sólidos foi realizada por adsorção de  $N_2$ . A partir da isoterma de adsorção determinou-se a área superficial pelo método BET e a partir da dessorção pode-se calcular a distribuição do tamanho de poro<sup>83</sup>.

A determinação da área superficial de argilas utilizando moléculas não polares, como  $N_2$ , não possibilita a entrada destas moléculas no interior de suas estruturas e, desta forma, a área obtida é dada pela área externa, que corresponde a apenas 12% da área da superfície interna, no caso da vermiculita<sup>74</sup>.

Mudanças nos valores das áreas superficiais de BET devem ser observadas no argilomineral e seus derivados. No caso da argila após tratamento ácido, espera-se a formação de um material poroso devido a dissolução de alguns cátions da lamela 2:1<sup>84</sup>.

A Figura 4.9 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras lixiviadas.



**Figura 4.9** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77K. (a) V1, (b) V2, (c) V3 e (d) V4.

Nota-se que, para valores baixos de pressão relativa ( $P/P_0 \sim 0,05$ ) o volume de gás adsorvido não parte de zero, indicando a existência de microporos no material (diâmetro  $< 0,2$  nm). Quanto maior a quantidade de microporos maior é o volume do gás adsorvido<sup>84</sup>. Deste modo pode-se afirmar que o aumento no tempo de lixiviação provoca um aumento na quantidade de microporos.

Os dados de adsorção de N<sub>2</sub> foram tratados de acordo com o método  $t^{85}$ , obtendo-se assim os valores estimados para o volume do microporo

( $V_{mp}$ ). A Tabela 4.5 relaciona estes valores, bem como a área superficial de BET para os derivados lixiviados.

**Tabela 4.5** Propriedades texturais obtidas a partir da adsorção de  $N_2$  a 77 K para a vermiculita sódica e os sólidos reestruturados.

<b>Sólidos</b>	<b><math>S_{BET}^a</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>S_{ext}^b</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>S_{mp}^c</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>V_{mp}^d</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>
<b>V0</b>	16 ±2	-	-	-
<b>V1</b>	114 ±1	8	105	0,04
<b>V2</b>	230 ±1	36	194	0,09
<b>V3</b>	314 ±2	61	252	0,12
<b>V4</b>	496 ±1	203	294	0,15

<sup>a</sup> $S_{BET}$  corresponde a área superficial obtida pelo método BET.

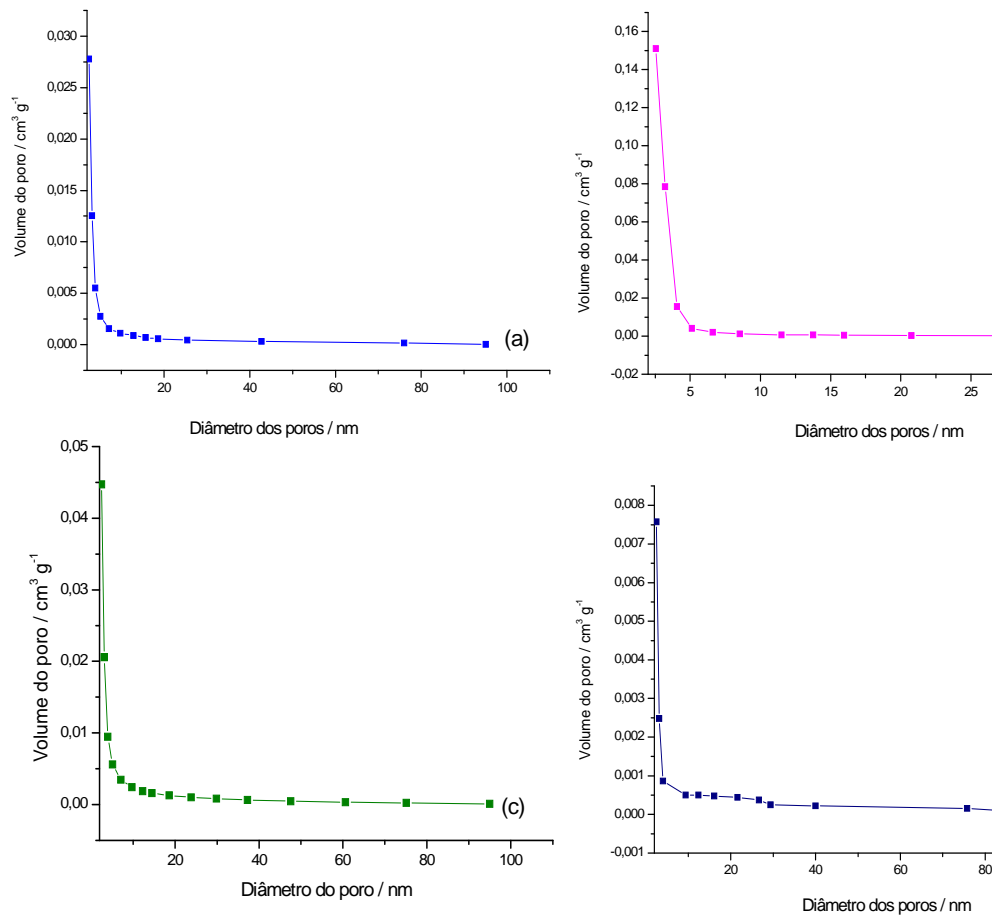
<sup>b</sup> $S_{ext}$  refere-se a área externa correspondente área de mesoporos calculados pelo método BJH

<sup>c, d</sup> $S_{ext}$  e  $V_{mp}$  referem-se a área e ao volume do microporo, obtidos pelo método t.

A maior área obtida foi de  $496 m^2 g^{-1}$  correspondente ao sólido V4. O aumento da área superficial é expressivo em todos os sólidos lixiviados, quando comparados a vermiculita sódica, que possui área em torno de  $16 m^2 g^{-1}$ .

Uma descrição mais detalhada das regiões de mesoporos dos sólidos pode ser obtida pela distribuição do tamanho de poros, mostrada na Figura 4.10, a partir dos dados obtidos pelo método de BJH. Percebe-se que a

quantidade de mesoporos aumenta à medida que o tempo de contato com o ácido aumenta.



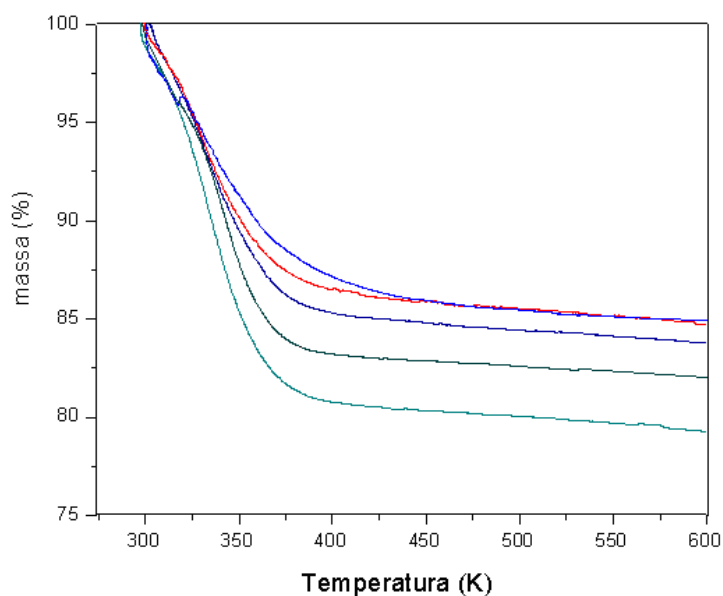
**Figura 4.10** Curvas de distribuição dos poros para os sólidos (a) V1, (b) V2, (c) V3, (d) V4

## 4.7 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos sólidos reestruturados estão ilustradas na Figura 4.11. A etapa de perda de massa presente nos termogramas de todos os sólidos corresponde à saída de moléculas de água entre a temperatura ambiente e 450 K.

Nas curvas analisadas percebe-se a saída de uma maior quantidade de moléculas de água nos sólidos reestruturados. A perda de massa correspondente ao sólido V0 é de cerca de 13,9% enquanto que para os sólidos lixiviados este valor aumenta para 15,0%, 16,6%, 17,9% e 19,51% para os sólidos V1, V2, V3 e V4 respectivamente.

Considerando que o processo de lixiviação ácida ocasiona a formação de novos sítios ácidos de Bronsted-Lowry aliados a uma maior área superficial, estas novas propriedades permitem uma maior quantidade de água adsorvida fisicamente em suas superfícies, assemelhando-se ao comportamento das sílicas<sup>86</sup>.



**Figura 4.11** Curvas termogravimétricas dos sólidos (a) V0, (b) V1, (c) V2, (d) V3 e (e) V4

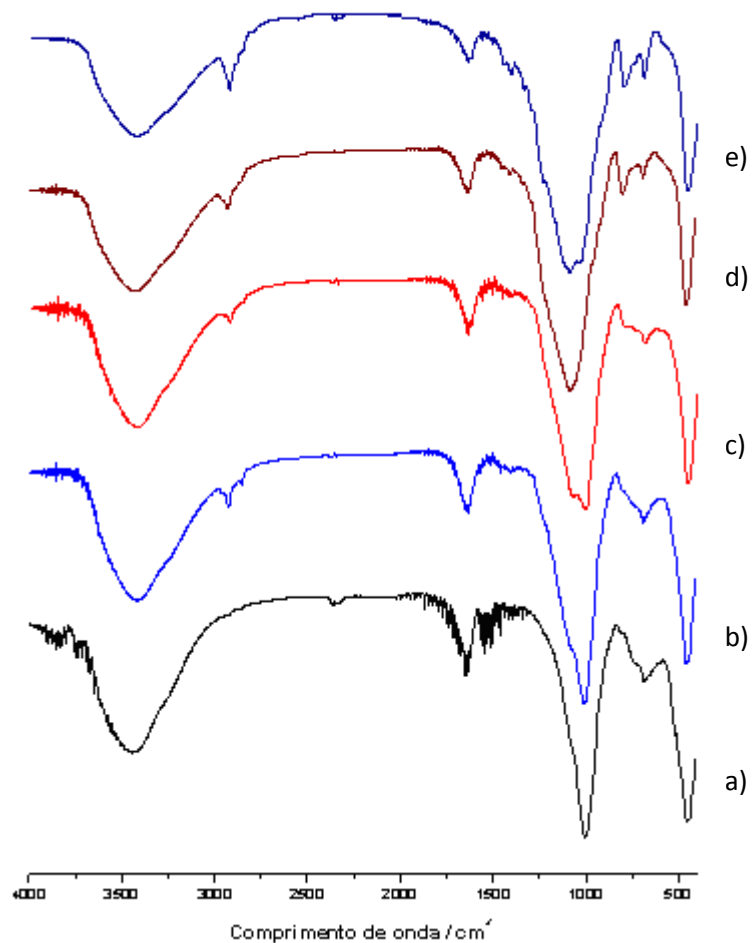
## **5. Obtenção de Híbridos Inorgânico-Orgânicos Através de Reações de Silanização entre 3-Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) e Sólidos Reestruturados**

### **5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho**

A análise dos espectros obtidos na região do infravermelho é de grande importância para avaliar, de forma qualitativa, os grupos orgânicos ligados à superfície da matriz inorgânica. Notavelmente, surgem sinais bem definidos na região entre  $2989\text{-}2846\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos produtos híbridos (Figura 5.1), estando relacionados ao modo de estiramento simétrico e assimétrico da ligação  $\text{C-H}^{90}$ , presente no MPTS, indicando assim o sucesso na modificação.

Supondo que a reação ocorre através de uma imobilização covalente, ocorrerá interação dos grupos silanóis com os alcóxissilanos na superfície dos sólidos lixiviados. Logo a comparação entre os espectros antes e depois da funcionalização indicou que a banda a  $975\text{ cm}^{-1}$  presente nos sólidos precursores, não é mais identificada nos espectros das amostras funcionalizadas.

Observa-se no espectro (a) que a reação da V0 com MPTS não é confirmada. Assim podendo-se afirmar que o processo de lixiviação ácida é fundamental para a formação dos híbridos inorgânico-orgânicos deste estudo.



**Figura 5.1** Espectros de transmissão na região do infravermelho 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  do (a) V0-SH, (b) V1-SH, (c) V2-SH, (d) V3-SH e (e) V4-SH.

## 5.2 Análise Elementar

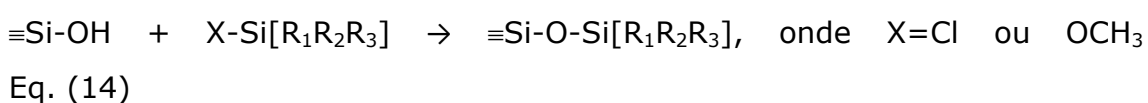
Os sólidos obtidos foram submetidos à análise elementar de enxofre e carbono para quantificar o material ancorado. Os resultados estão ilustrados na Tabela 5.1.

A quantidade máxima de enxofre imobilizada foi de 3,12 mmol g<sup>-1</sup>, proveniente do sólido de maior área superficial (V4). Uma boa relação C/S foi obtida, indicando que a estrutura do agente sililante não sofreu ruptura durante a reação.

**Tabela 5.1** Resultados da análise elementar de carbono e enxofre para os híbridos sintetizados

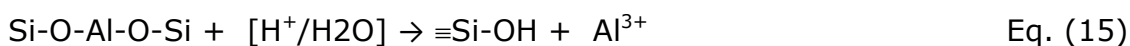
Sólidos	C (%)	S (%)	n (mmol g <sup>-1</sup> )	C/S ( Exp/Teo)
V0-SH	0,05	0,08	-	-
V1-SH	2,28	1,64	0,64 ±0,12	2,9 / 3,0 <sup>a</sup>
V2-SH	3,92	3,36	1,10 ±0,11	3,0 / 3,0 <sup>a</sup>
V3-SH	8,75	8,13	2,50 ±0,15	2,9 / 3,0 <sup>a</sup>
V4-SH	11,99	10,3	3,12 ±0,18	3,2 / 3,0 <sup>a</sup>

É possível perceber que a quantidade de enxofre ancorado cresce à medida que o tempo de contato da vermiculita com o ácido aumenta. A combinação estável de moléculas orgânicas e matriz inorgânica, formando híbridos, pode ser obtida através da interação envolvendo os grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) da superfície do sólido, como mostrado na Equação 14:





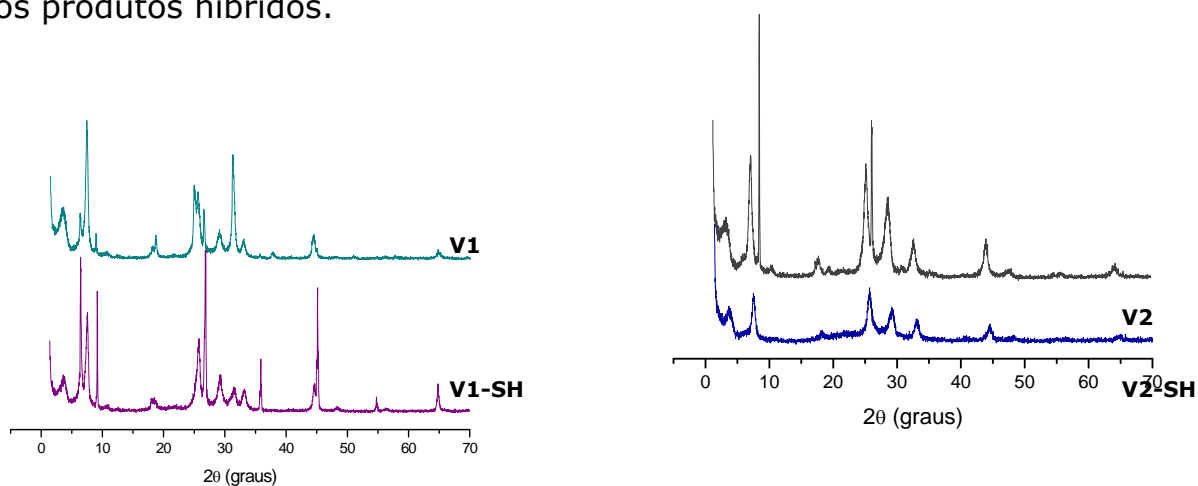
O tratamento ácido foi usado para produzir mais grupos silanóis (sítios ácidos de Bronsted). Neste processo, os cátions de  $Al^{3+}$ , presentes nos sítios tetraédricos da vermiculita, são extraídos do silicato, gerando novos grupos silanóis capazes de reagir com organosilanos, justificando assim o aumento da quantidade de enxofre ancorado à medida que o tempo de contato da vermiculita com o ácido aumenta de acordo com a Equação 15:

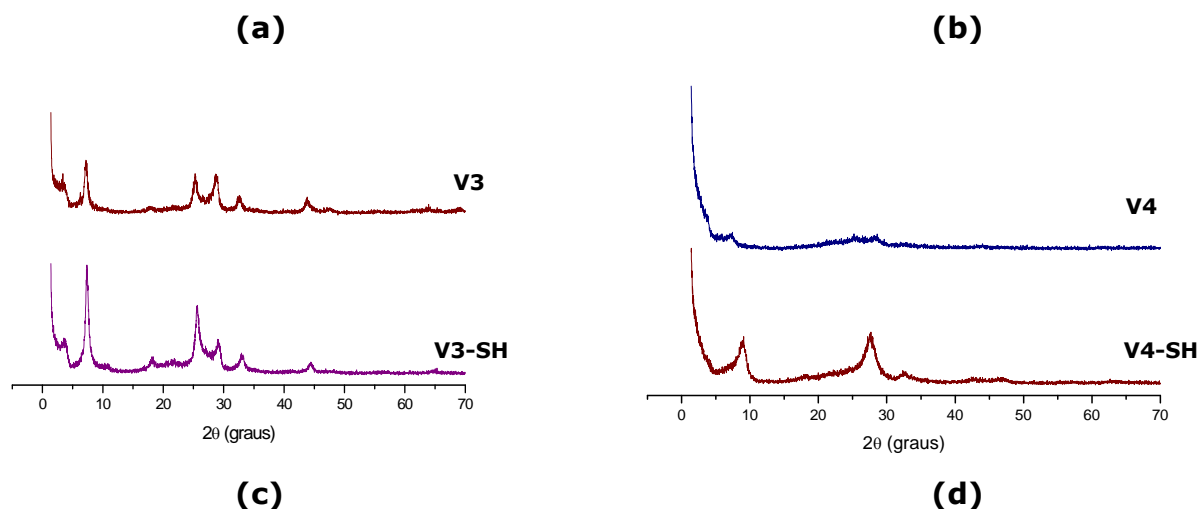


A reação de silanização com a vermiculita, nas mesmas condições, não ocorreu, como pode ser visto na Tabela 5.1 e confirmada pelo espectro na região do infravermelho (Figura 5.1). Possivelmente esta reação não foi efetiva devido à pequena população de grupos silanóis neste argilomineral<sup>74</sup>.

### 5.3 Difratomogramas de Raios X

As diferenças nos difratogramas dos sólidos lixiviados e silinizados foram avaliadas a fim de acompanhar a entrada do agente sililante na matriz inorgânica. A Figura 5.2 relaciona os difratogramas dos produtos híbridos.





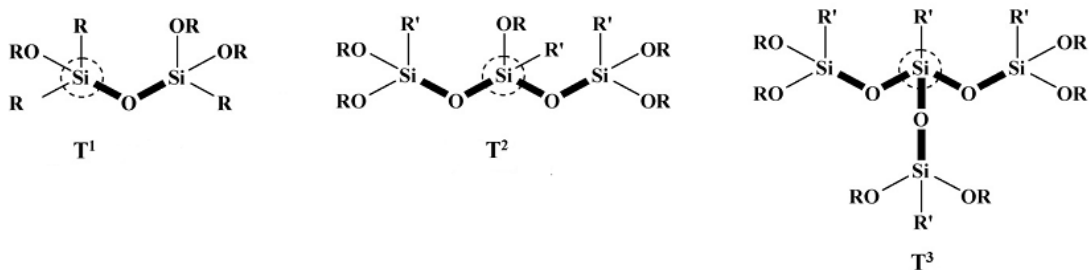
**Figura 5.2** Difractogramas de Raios X para (a) V1 e V1-SH, (b) V2 e V2-SH, (c), V3 e V3-SH e (d) V4 e V4-SH.

Para os produtos híbridos V1-SH, V2-SH e V4-SH a modificação com MPTS ocorreu acompanhada de um aumento na intensidade dos picos. Este comportamento pode estar associado à organização dos planos esfoliados pelo processo de lixiviação ácida de seus sólidos precursores.

## 5.4 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

### 5.4.1 Núcleo de $^{29}\text{Si}$ dos Produtos Híbridos

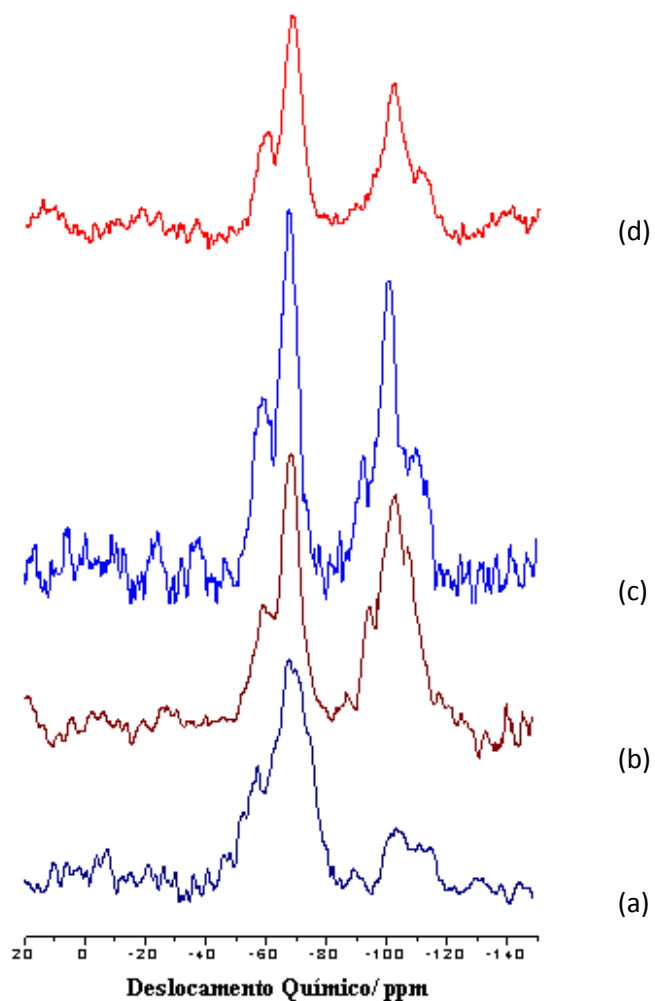
O RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido permite diferenciar os átomos de silício envolvidos na estrutura da argila e dos híbridos. Após as reações de silanização, é possível identificar os grupos  $T^3$ ,  $T^2$  e  $T^1$  (Figura 4.10) dos novos materiais, sendo esta técnica de caracterização de essencial importância na confirmação dos produtos.



**Figura 5.3** Fórmula estrutural dos grupos T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup>

Nos espectros da Figura 5.4, novos sinais surgem confirmando a reação de silanização. Os picos em -59 e -68 ppm são atribuídos aos grupos trialcoxissilanos ancorados na superfície. O primeiro se refere ao grupo T<sup>2</sup> e o segundo ao grupo T<sup>3</sup>. Neste caso, ocorre ligação bidentada e tridentada do agente sililante com a matriz derivada da vermiculita.

Em relação à área destes picos, há uma indicação de que a quantidade de grupos silanóis livres é menor que a quantidade de silício resultante da condensação dos grupos alcoxissilano.



**Figura 5.4** Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  dos sólidos silanizados: (a) V1-SH, (b) V2-SH e (c) V4-SH.

A relação  $T^3/T^2$  mostra que existe uma preferência pela ligação tridentada com a matriz inorgânica. A área dos picos relacionados a  $T^2$  e  $T^3$  estão relacionadas na Tabela 5.2

**Tabela 5.2** Dados de área obtidos através da deconvolução dos picos no espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$ .

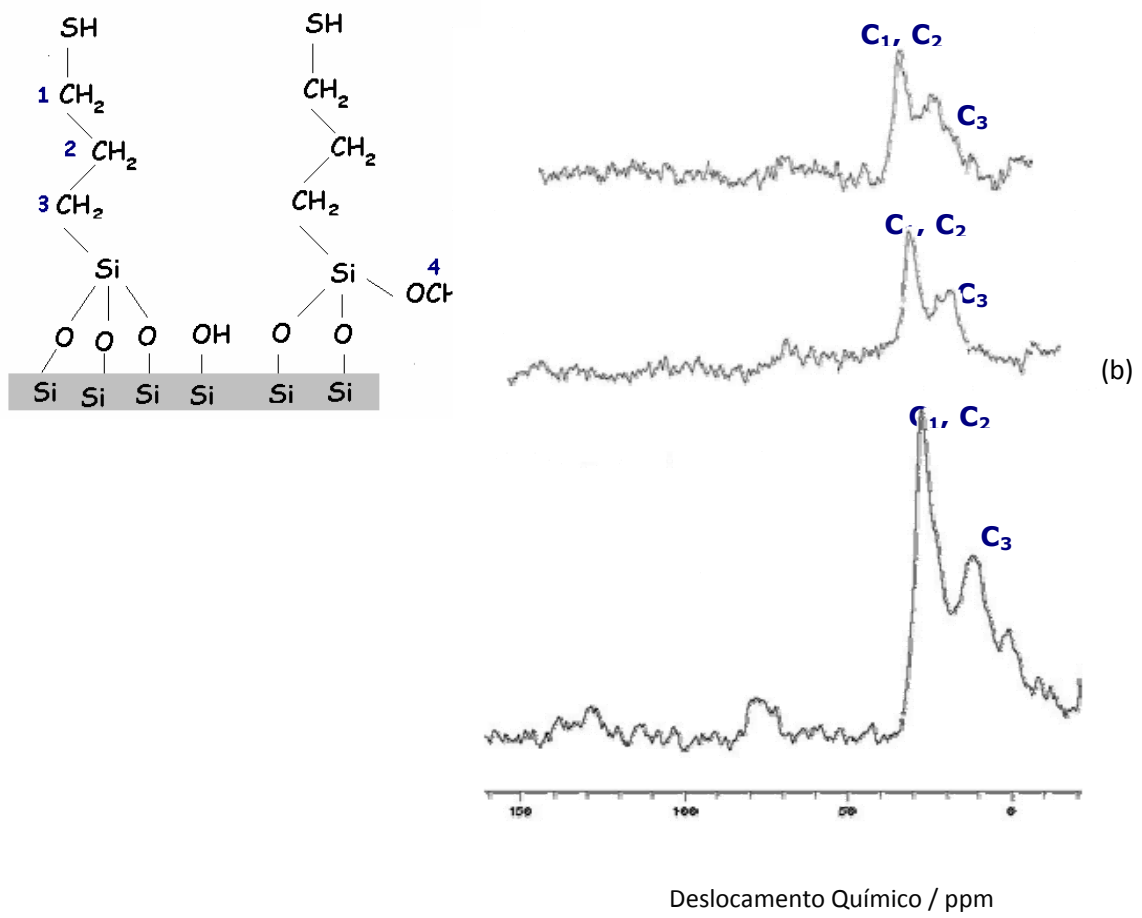
$^{29}\text{Si}$			
Sólidos	$T^2$	$T^3$	$T^3/T^2$

<b>V1-SH</b>	-58 (16%)	-68 (32%)	2,0
<b>V2-SH</b>	-59 (15%)	-68 (44%)	2,9
<b>V3-SH</b>	-58 (16%)	-68 (48%)	3,0
<b>V4-SH</b>	-59 (19%)	-112 (42%)	2,2

---

#### 5.4.2 Núcleo de $^{13}\text{C}$ dos Produtos Híbridos

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos sólidos funcionalizados são mostrados na Figura 4.13. O sinal na região entre 12-13 ppm refere-se ao carbono 3 diretamente ligado ao átomo de silício. O sinal de ressonância mais intenso na região entre 27-28 ppm foi atribuído aos outros dois carbonos ( $\text{C}_2$  e  $\text{C}_1$ ) da cadeia<sup>82</sup>.

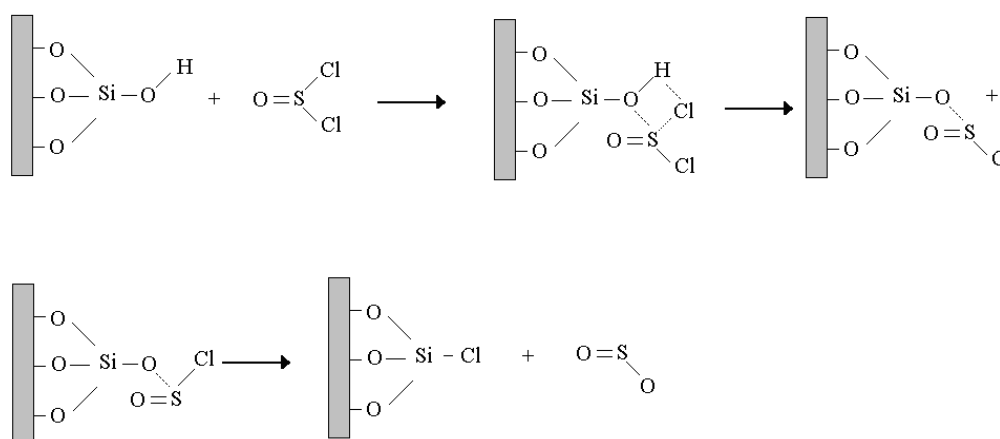


**Figura 5.5** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos híbridos (a) V1-SH, (b) V2-SH e (c) V4-SH.

## 6. Cloração da Vermiculita (V0) e do Sólido Reestruturado (V3) e Reações Subseqüentes com Diaminas Alifáticas de Cadeia Carbônica Crescente

### 6.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

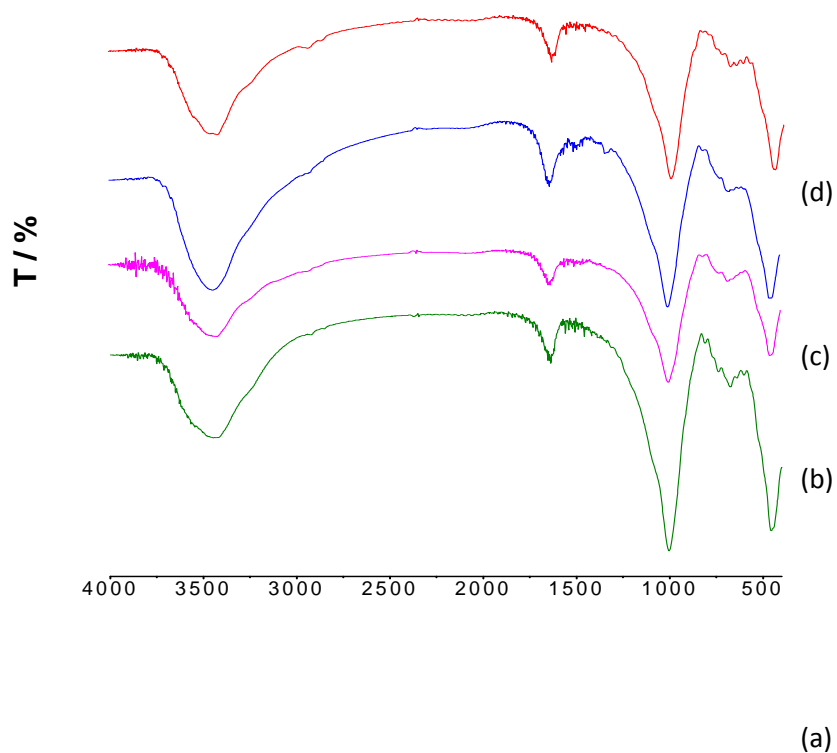
O processo de cloração do sólido V0 envolve a formação da ligação covalente Si-Cl em substituição dos grupos silanóis do argilomineral. Vários mecanismos são sugeridos para esta reação. Strelko e colaboradores, citados por Gorlov<sup>89</sup>, afirmam que a quimissorção do cloreto de tionila na superfície da sílica procede segundo o mecanismo ilustrado na Figura 6.1.



**Figura 6.1** Esquema de reação da quimissorção do cloreto de tionila na superfície da sílica, representando também a cloração da superfície V0 e V3.

Para a série de híbridos obtidos pelo ancoramento das moléculas orgânicas diretamente na superfície do sólido V0, foram identificadas bandas muito fracas entorno de 2958 e 2875  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos C-H, juntamente com um pico entorno de 1312  $\text{cm}^{-1}$  associado ao estiramento da ligação C-N. As demais bandas do sólido precursor foram mantidas sem alterações (Figura 6.2a).

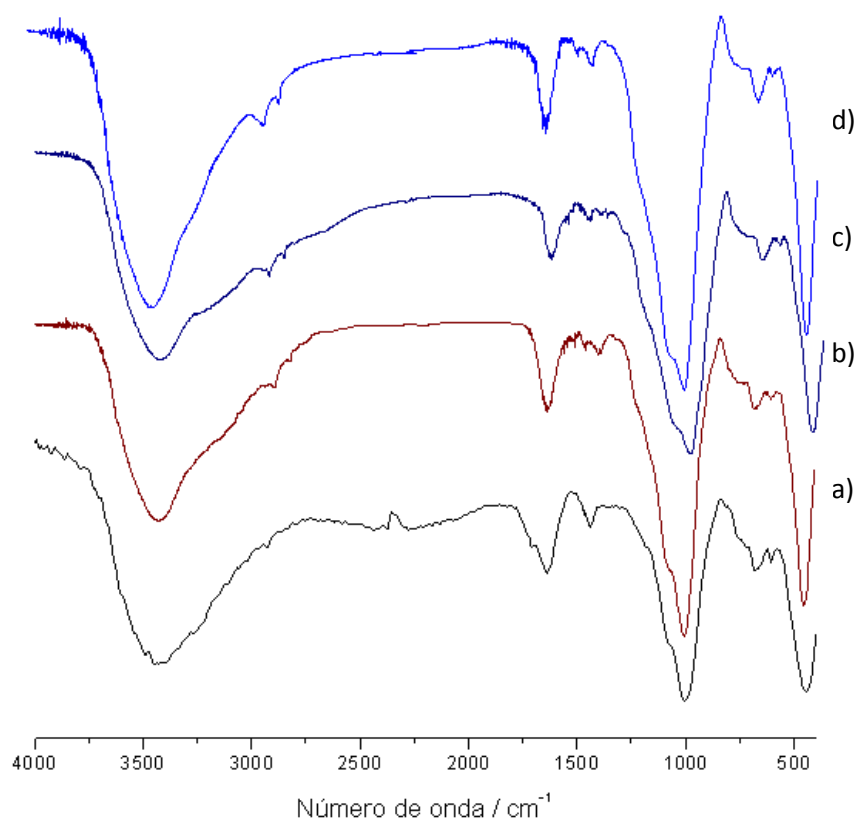
Para o sólido obtido pelo processo de cloração, surge uma banda de fraca intensidade em  $630\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento do grupo Si-Cl formado em substituição aos grupos silanóis da vermiculita<sup>91</sup>, conforme Figura 6.2b, referente aos espectros da V0-Cl e seus derivados nitrogenados. Observam-se o aparecimento de absorções referentes aos grupos C-H e N-H, no entanto, a banda relacionada ao grupo Si-Cl permanece, sugerindo que a reação com as aminas não ocorreram em todos os sítios clorados, provavelmente devido à dificuldade de acesso destas moléculas aos sítios presentes no espaço interlamelar no argilomineral.



Número de onda / cm<sup>-1</sup>



**Figura 6.2a** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  da (a) V0, (b) V0-et, (c) V0-but e (d) V0-hex.



**Figura 6.2b** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  da (a) V0-Cl, (b) V0-Cl-et, (c) V0-Cl-but e (d) V0-Cl-hex.

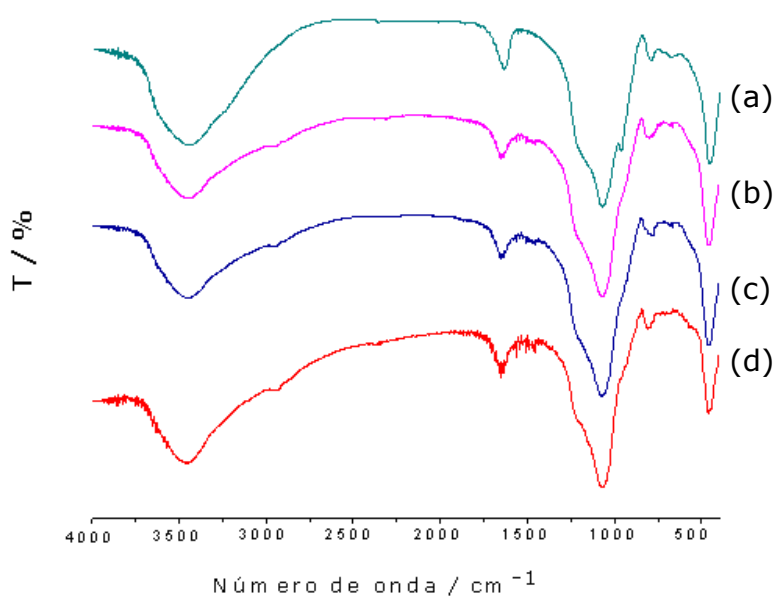
A reação direta das aminas com o sólido V3 não provocou alterações intensas nos espectros dos derivados nitrogenados. Fracas absorções em 2940  $\text{cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento assimétrico do grupo C-H foram detectados conforme mostra a figura 6.3a. Observa-se, também, que a banda em 975  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação presente no espectro da V3, não é identificada nos seus derivados híbridos, sugerindo que a interação com estes grupos ocorre por meio de ligações de hidrogênio.

Os espectros dos produtos do sólido V3-Cl também não apresenta a absorção relativa aos grupos silanóis entorno de 975  $\text{cm}^{-1}$  presente no sólido reestruturado V3. Concomitantemente observa-se uma diminuição na intensidade da banda referente ao estiramento do grupo -OH presentes nos silanóis e na água interlamelar, sugerindo que a reação ocorre em substituição aos grupos hidroxilas da superfície do sólido. A deformação axial dos grupos Si-Cl foi observada próximo de 605  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando a cloração da superfície do sólido reestruturado.

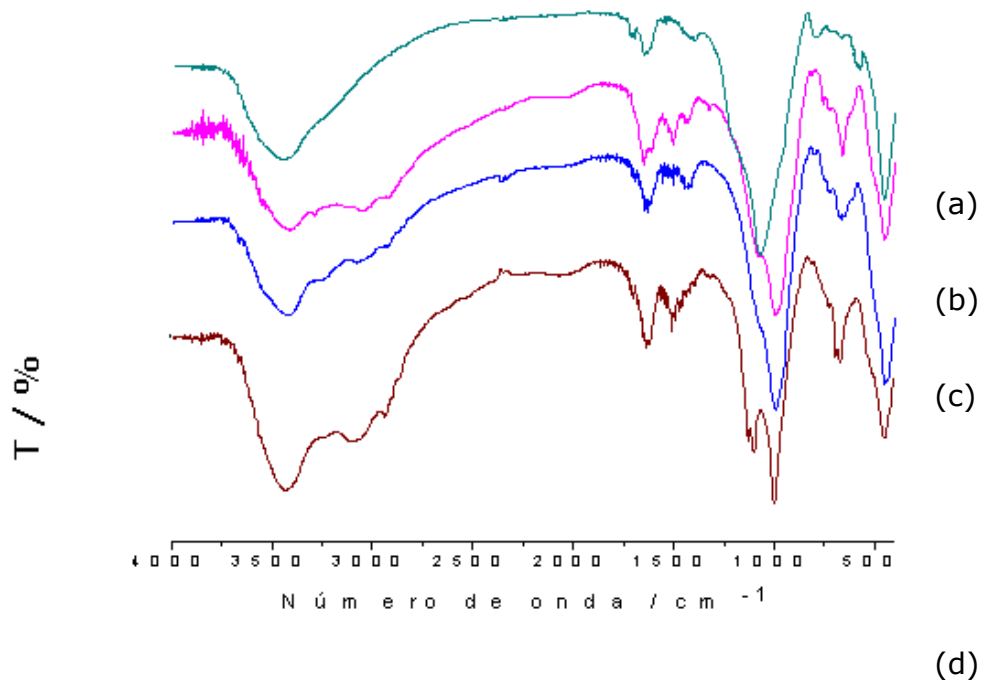
Após reações subseqüentes com etildiamina, butildiamina e hexildiamina, mudanças significativas foram observadas nos espectros (Fig.

6.3b). Em todos os sólidos organicamente modificados a partir de V3-Cl, surgiram absorções em torno de  $2940\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial assimétrica do grupo C-H presente nas diaminas. Novos picos surgem na região entre  $3237$  e  $3098\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos à deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos N-H das aminas. Percebe-se também bandas de intensidade média em  $792\text{ cm}^{-1}$  para os todos os híbridos associadas a deformação angular dos grupos N-H presentes nas aminas alifáticas em estudo<sup>90</sup>.

Para o sólido V3-Cl-et um pequeno pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$  foi identificado, correspondendo ao estiramento do grupo C-N.



**Figura 6.3a** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  da (a) V3, (b) V3-et, (c) V3-but e (d) V3-hex.



**Figura 6.3b** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> da (a) V3-Cl, (b) V3-Cl-et, (c) V3-Cl-but e (d) V3-Cl-hex.

## 6.2 Análise Elementar

Os dados da análise elementar de carbono e nitrogênio dos sólidos encontram-se listados na Tabela 6.1 Estes dados permitem determinar a quantidade de grupos ancorados nos diversos sólidos estudados.

Uma boa relação C/N foi obtida para todos os sólidos, indicando que a estrutura das moléculas imobilizadas foi mantida na superfície dos sólidos. Observa-se em todas as séries de híbridos que a quantidade de nitrogênio diminui à medida que ocorre o aumento da cadeia carbônica, seguindo a ordem:  $n_{\text{etil}} > n_{\text{butil}} > n_{\text{hexil}}$ .

**Tabela 6.1** Dados obtidos a partir da análise elementar de carbono e nitrogênio dos sólidos modificados.

Híbridos	C (%)	N (%)	n (mmol g <sup>-1</sup> )	C/N (Exp/Teo)
<b>V0-et</b>	1,56	1,65	0,59 ±0,11	1,10 / 1,00
<b>V0-but</b>	1,95	1,22	0,44 ±0,13	1,86 / 2,00
<b>V0-hex</b>	2,48	0,89	0,32 ±0,10	3,28 / 3,00
<b>V0-Cl-et</b>	2,57	2,61	0,93 ±0,19	1,15 / 1,00
<b>V0-Cl-but</b>	2,68	1,55	0,56 ±0,09	2,08 / 2,00
<b>V0-Cl-hex</b>	3,55	1,32	0,47 ±0,12	3,50 / 3,00

<b>V3-et</b>	5,34	5,02	1,80 ±0,11	1,06 / 1,00
<b>V3-but</b>	5,99	3,12	1,56 ±0,14	1,92 / 2,00
<b>V3-hex</b>	9,06	2,91	1,04 ±0,19	3,11 / 3,00
<b>V3-Cl-et</b>	9,18	9,03	3,23 ±0,09	1,02 / 1,00
<b>V3-Cl-but</b>	11,36	6,30	2,25 ±0,08	1,80 / 2,00
<b>V3-Cl-hex</b>	14,45	5,97	2,13 ±0,10	2,42 / 3,00

---

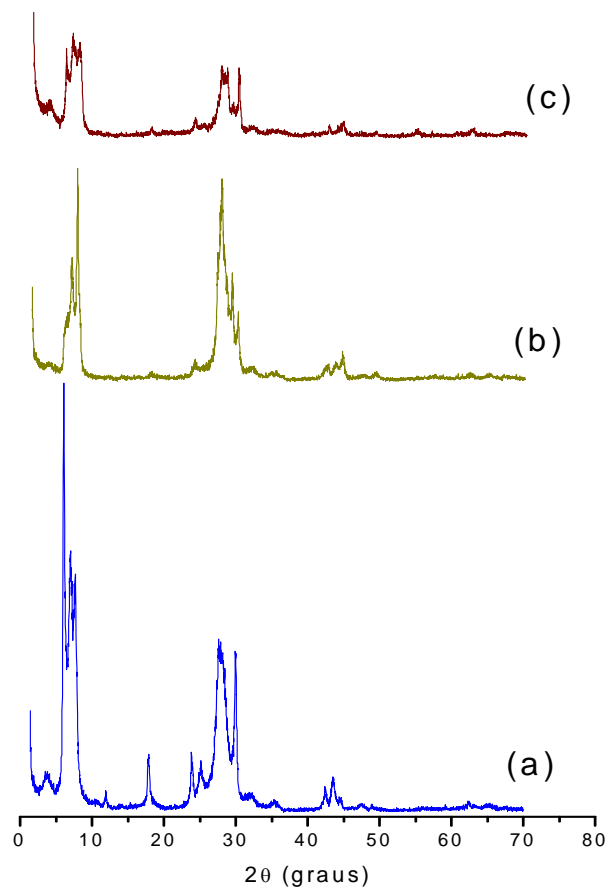
Analisando a primeira série de sólidos, onde o sólido V0 é utilizado como precursor, a maior quantidade de material orgânico ancorado foi 0,59 mmol g<sup>-1</sup>, relacionado ao híbrido V0-et. Contudo, para os híbridos formados a partir do sólido reestruturado V3, a quantidade de material orgânico ancorado foi expressivamente superior, chegando ao valor máximo de 1,80 mmol g<sup>-1</sup> para o híbrido V3-et. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento dos sítios ácidos de Bronsted-Lowry devido ao processo de lixiviação ácida, aumentando, assim, o número de grupos reativos do sólido. O fato do sólido V3 possuir maior área superficial e porosidade deve contribuir, também, para o aumento da quantidade de grupos orgânicos ancorados.

Bons resultados foram obtidos para os sólidos clorados, sendo os valores máximos de grupos orgânicos ancorados 0,93 e 3,23 mmol g<sup>-1</sup>, correspondente aos sólidos V0-Cl-et e V3-Cl-et, respectivamente.

Assim, com base nestes resultados, pode-se afirmar que a rota de reação que envolve a cloração da superfície do sólido é promissora na imobilização de aminas primárias.

### 6.3 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X ilustrados nas Figuras 6.4 e 6.6 foram obtidos para os híbridos originados do sólido VO.



**Figura 6.4** Difrátogramas de raios x dos sólidos (a) V0-et, (b) V0-but e (c) V0-hex.

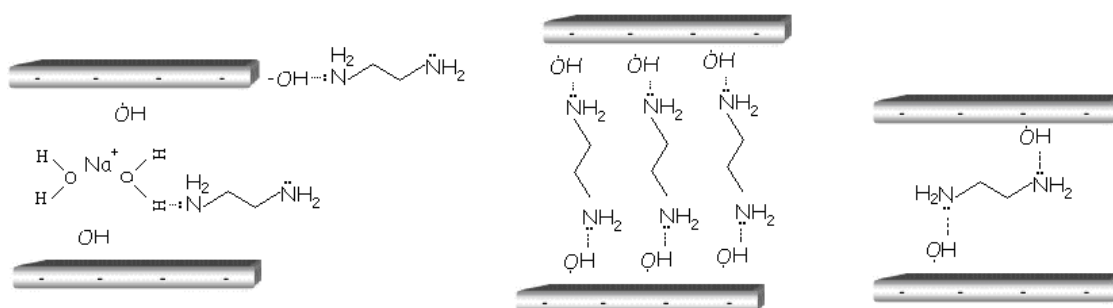
As reações diretas da vermiculita com as aminas ocorreram causando uma drástica mudança na cristalinidade dos produtos, de acordo com os valores de CR mostrados na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2** Parâmetros do pico 002 dos híbridos derivados do sólido V0

Sólidos	Amplitude (002)	d (nm)	CR (%)	FWHM (graus)
V0	35999,59	1,41	100	0,13
V0-et	1480,64	1,45	3,55	0,33
V0-but	215,12	1,30	0,01	0,73
V0-hex	210,13	1,45	0,00	0,41

A cristalinidade relativa diminui à medida que a cadeia carbônica aumenta. O valor da largura a meia altura (FWHM) cresce nos produtos, indicando uma menor organização de longo alcance, atingindo um valor máximo de 0,73° para o híbrido V0-but.

Para os híbridos, percebe-se, além da expressiva mudança de cristalinidade, o surgimento de vários picos relacionados ao plano 002 da vermiculita, correspondentes a fases com espaçamento basal entre 1,12 e

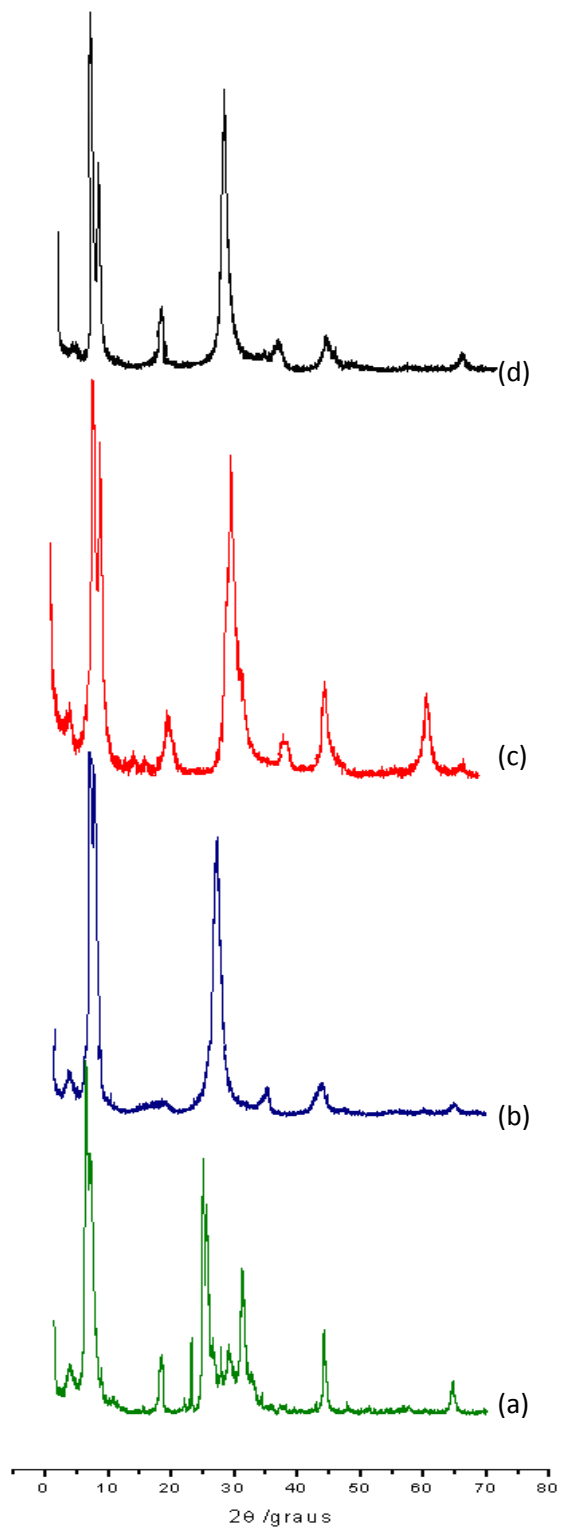




1,26 nm, indicando uma contração das lamelas após a reação. Possivelmente este comportamento está associado à desidratação e intercalação simultânea do argilomineral com a entrada da amina e aos diferentes modos de interação amina - sítios ácidos, ilustrados na Figura 6.4, provocando, assim, valores distintos de distâncias interlamelares.

**Figura 6.5** Diferentes possibilidades da incorporação das aminas alifáticas na matriz inorgânica.

A Figura 6.6 ilustra os difratogramas da vermiculita clorada (V0-Cl) e seus produtos nitrogenados.



**Figura 6.6** Difractogramas de raios X dos sólidos (a) V0-Cl, (b) V0-Cl-et, (c) V0-Cl-but e (d) V0-Cl-hex.

Todos os difratogramas apresentam uma menor intensidade dos picos em relação ao argilomineral V0 e V0-Cl. O valor de  $2\theta$  (Tabela 6.3) é inversamente proporcional à distância interlamelar. Os difratogramas dos produtos nitrogenados apresentam dois picos, referente ao plano 002, deslocados para valores maiores de  $2\theta$ , evidenciando assim a contração desta família de planos. Esta contração foi atribuída ao deslocamento de moléculas de água interlamelar, também observado em Fonseca *et al*<sup>2</sup>.

**Tabela 6.3** Parâmetros do pico 002 dos híbridos derivados do sólido V0-Cl

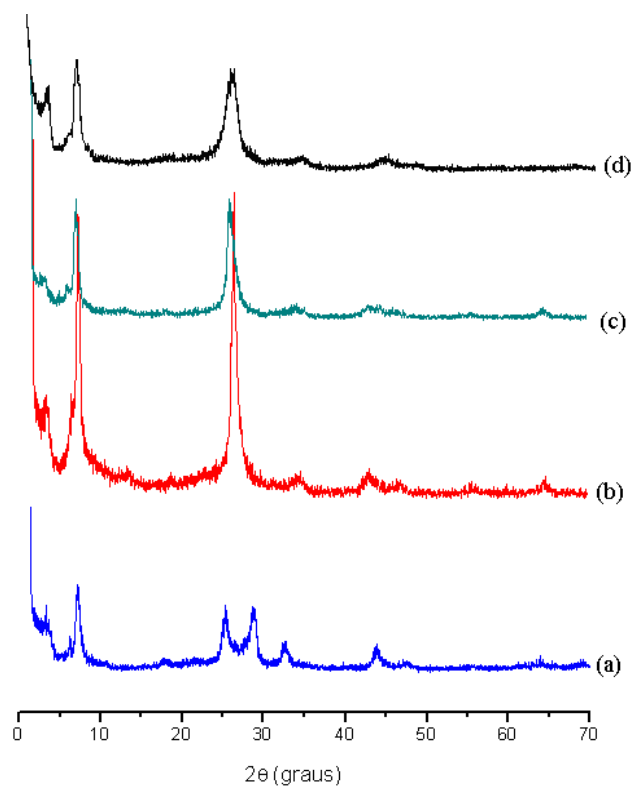
<b>Sólidos</b>	<b>Amplitude (I)</b> <b>(002)</b>	<b>d</b> <b>(nm)</b>	<b>CR</b> <b>(%)</b>	<b>FWHM</b> <b>(graus)</b>
<b>V0-Cl</b>	1139,51	1,38	100,0	0,43
<b>V0-Cl-et</b>	1002,63	1,27	17,0	0,27
<b>V0-Cl-but</b>	1140,25	1,22	21,8	0,20
<b>V0-Cl-hex</b>	1148,62	1,19	0,0	0,22

Percebe-se uma maior organização a longo alcance para os híbridos inorgânico-orgânicos, como indicado pelos menores valores de FWHM. Possivelmente esta organização está associada à formação da ligação covalente Si-N nos produtos.

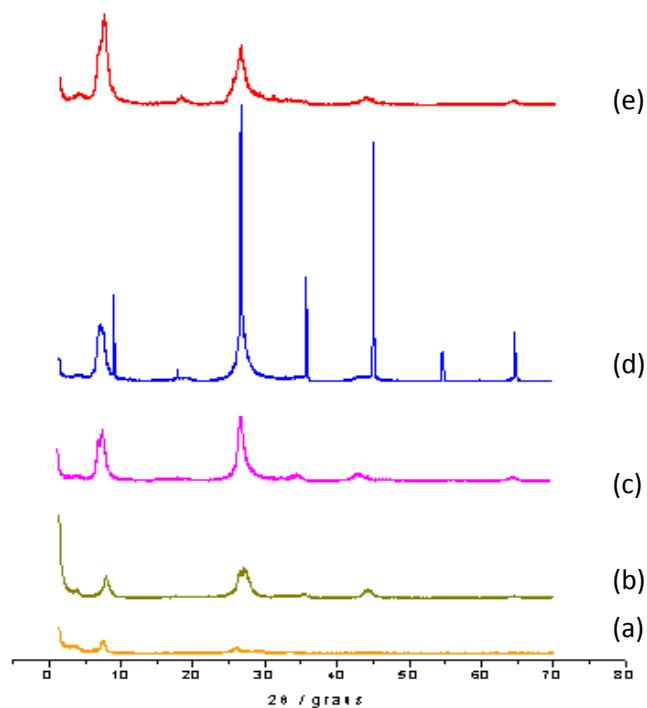
Os difratogramas dos produtos obtidos a partir do sólido reestruturado V3 e seu derivado clorado, estão apresentados na Figura 6.7 e 6.8.

Observa-se um aumento na intensidade dos picos para os produtos híbridos, em relação ao sólido V3. Entretanto, para os sólidos não clorados, o aumento na intensidade dos picos é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia nesta série de híbridos, conforme pode ser visto nos difratogramas ilustrados na Figura 6.7. Em relação ao sólido precursor V3-Cl, observa-se um aumento na intensidade dos picos, proporcional ao

tamanho da cadeia como pode ser observado na Figura 6.8, bem como a partir dos dados de cristalinidade relativa (CR), apresentados na tabela 6.4.



**Figura 6.7** Difratoogramas de raios X dos sólidos (a) V3, (b) V3-et, (c) V3-but e (d) V3-hex



**Figura 6.8** Difractogramas de raios x dos sólidos (a) V3 (b) V3-Cl (c) V3-Cl-et, (d) V3-Cl-but e (e) V3-Cl-hex.

Observa-se que o híbrido V3-Cl-but apresenta uma fase de maior organização estrutural. Possivelmente este comportamento está relacionado com o fato da interação V3-amina ocorrer através de ligação covalente Si-N, em contraste com as ligações de hidrogênio formadas nos sólidos na ausência da cloração. O sólido V3-Cl-but possivelmente possui, tamanho ideal, capaz de gerar a organização dos planos antes esfoliados.

**Tabela 6.4** Parâmetros do pico 002 dos híbridos derivados do sólido V3-Cl

<b>Sólidos</b>	<b>Amplitude (I)</b> <b>(002)</b>	<b>d</b> <b>(nm)</b>	<b>CR</b> <b>(%)</b>	<b>FWHM</b> <b>(graus)</b>
<b>V3-Cl</b>	182,01	1,13	0,0	1,14
<b>V3-Cl-et</b>	510,77	1,15	32,0	1,03
<b>V3-Cl-but</b>	922,58	1,12	72,0	1,19

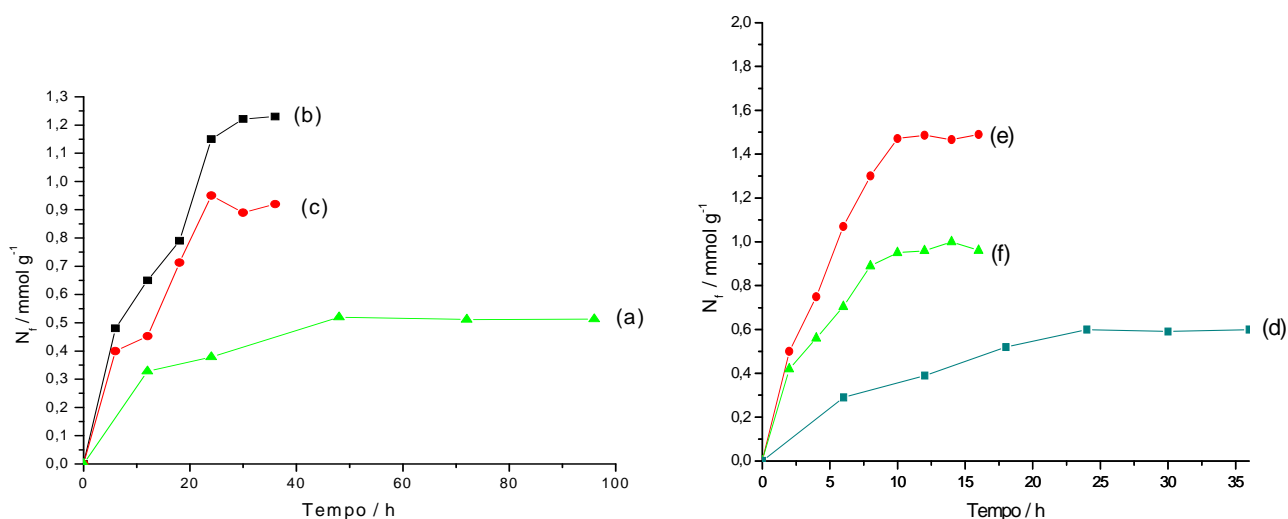
	1252,24	0,98	-	0,14
<b>V3-Cl-hex</b>	1205,62	1,23	100,0	1,21

O valor de FWHM indica que esta fase possui uma alta organização estrutural em relação ao sólido precursor. Pode-se admitir que a contração e a organização a longo alcance desta família de planos se devam à saída das moléculas de água presentes no espaço interlamelar e a acomodação da butildiamina.

## 6.4 Estudo da Interação do $\text{Cu}^{2+}$ nos Sólidos Modificados com 1,2-Diaminoetano

### 6.4.1 Isoterma de Tempo

O tempo de equilíbrio foi determinado após a construção das isotermas ilustradas na Figura 6.9.

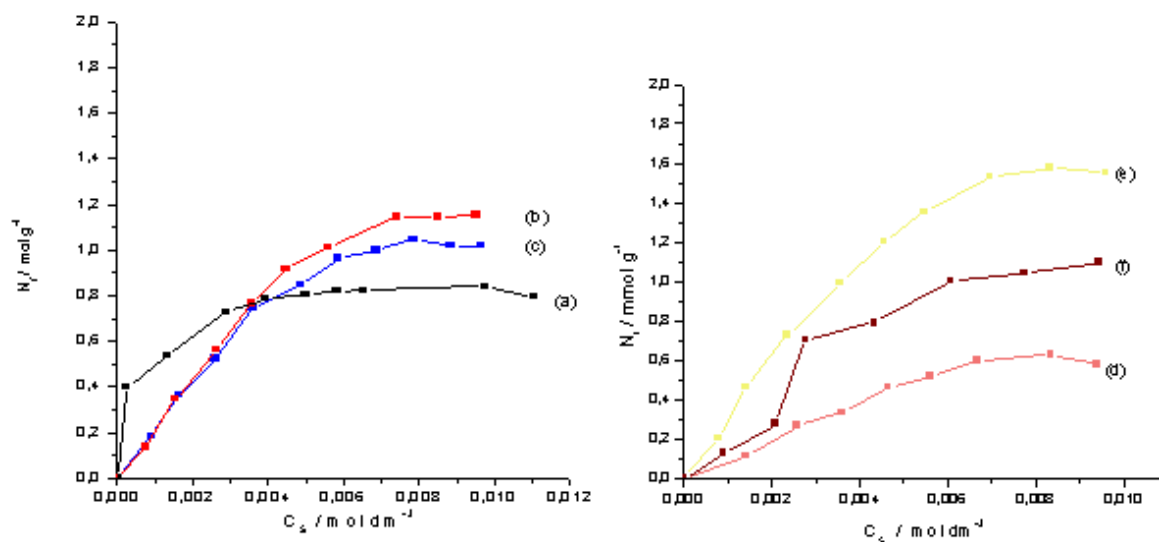


**Figura 6.9** Isotermas de tempo da interação dos íons de cobre nos sólidos (a) V0 e (d) V3 e seus derivados (b) V0-et, (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et.

Observa-se que o tempo de equilíbrio diminui para os produtos híbridos em relação aos seus sólidos precursores. São necessárias 48 h de contato com a solução metálica para o sólido V0, enquanto que para os híbridos V0-et e V0-Cl-et o equilíbrio é atingido em 24 h. O mesmo comportamento é observado na série de híbridos derivados do sólido V3. Neste caso, o tempo de saturação diminui para 12 h.

#### **6.4.2 Isotermas de Concentração**

O processo de interação dos cátions metálicos com as matrizes híbridas envolve, principalmente, a troca dos cátions interlamelares e a formação de um complexo entre os íons metálicos e os centros nitrogenados presentes na estrutura híbrida. A Figura 6.10 apresenta as isotermas de adsorção para os híbridos derivados dos sólidos V0 e V3.



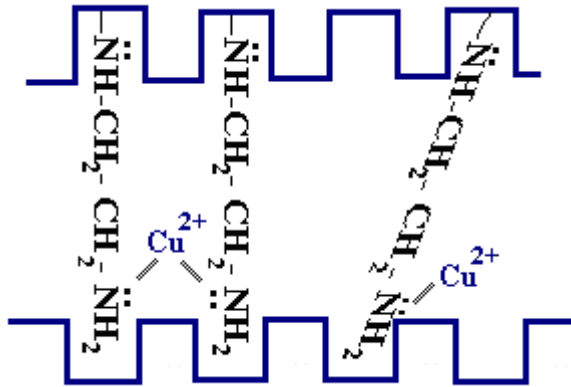
**Figura 6.10** Isotermas de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  no sólido (a) V0 e (d) V3 e nos híbridos (b) V0-et, (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et a 298 K

Observa-se que uma quantidade maior de íons foi adsorvida na vermiculita sódica quando comparada ao sólido reestruturado V3. Este comportamento é justificado pela menor capacidade de troca iônica do sólido V3 provocada pela diminuição da carga lamelar durante o processo de lixiviação ácida.

A quantidade de cobre adsorvida é maior para todos os híbridos formados quando comparada as suas matrizes precursoras. Entretanto, percebe-se que a adsorção é maior nos híbridos não-clorados.

Apesar da maior quantidade de moléculas orgânicas ancoradas, a capacidade máxima de adsorção da série de híbridos derivados do sólido V3 é próxima a dos híbridos originados do sólido V0, conforme dados da Tabela 6.5. Com este resultado é possível que alguns centros básicos de nitrogênio estejam dentro dos poros da matriz, dificultando a complexação do metal, conforme ilustrado na Figura 6.11.





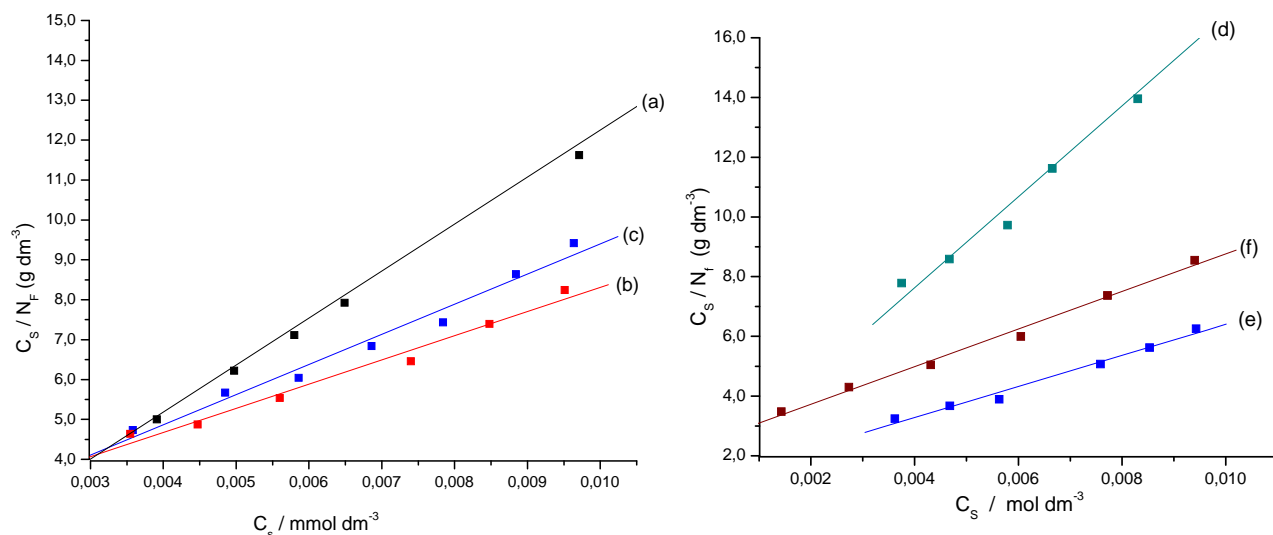
**Figura 6.11.** Modelo para o arranjo das moléculas de 1,2-diaminoetano dentro do sólido poroso V3.

As isotermas de concentração foram ajustadas ao modelo de Langmuir. Este modelo admite que a superfície do sólido consista de certo número de sítios ativos, onde toda espécie adsorvida interage apenas com um sítio, formando uma monocamada sobre a superfície<sup>71</sup>. Utilizando a Equação (12), conhecida como *equação modificada de Langmuir*, pode-se calcular as constantes  $N_s$  e  $b$ . O parâmetro  $N_s$  está relacionado com a capacidade de adsorção do material em estudo, tendo relação direta com a monocamada adsorvida na superfície, e  $b$  está relacionado com a energia livre de adsorção<sup>94</sup>.

$$\frac{C_s}{N_f} = [N_s b]^{-1} + \frac{C_s}{N_s} \quad \text{Eq. (12)}$$

Além dos parâmetros  $b$  e  $N_s$ , podem ser obtidas a constante de equilíbrio ( $K$ ) e a Energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do processo de adsorção.

A Figura 6.12 apresenta as curvas de linearização obtidas a partir da equação modificada de Langmuir.



**Figura 6.12** Isotermas de linearização da adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  nos sólidos (a) V0 e (d) V3 e produtos híbridos (b) V0-et e (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et

Os dados obtidos da linearização das isotermas encontram-se na Tabela 6.5. Os valores do coeficiente de correlação linear ( $r$ ) mostram que o modelo de Langmuir é adequado para determinar os dados de adsorção deste estudo.

**Tabela 6.5** Dados obtidos a partir na equação modificada de Langmuir

Híbridos	$N_s$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	${}^a N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$b$	$r$
<b>V0</b>	$0,85 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,02$	2564	0,99
<b>V0-et</b>	$1,60 \pm 0,04$	$1,19 \pm 0,03$	271	0,99
<b>V0-Cl-et</b>	$1,32 \pm 0,08$	$1,05 \pm 0,04$	409	0,99
<b>V3</b>	$0,65 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,04$	968	0,99
<b>V3-et</b>	$1,80 \pm 0,06$	$1,58 \pm 0,07$	460	0,99

<b>V3-Cl-et</b>	1,59 ±0,04	1,00 ±0,05	252	0,99
-----------------	------------	------------	-----	------

<sup>a</sup> refere-se a quantidade máxima de íons Cu<sup>2+</sup> adsorvida por grama do sólido, obtida experimentalmente.

A constante *b* é chamada de *constante interfacial* e está relacionada diretamente com a constante de equilíbrio (K)<sup>94</sup>. O valor de *b* depende somente das propriedades do solvente, segundo a Equação 16:

$$b = K/[C_2] = KV/(m_2/M_2) \quad \text{Eq. (16)}$$

Isolando o valor de K, geramos a Equação 17:

$$K = db/M_2 \quad \text{Eq. (17)}$$

No caso estudado, onde o solvente utilizado é a água, podemos descrever a Equação 18 como:

$$K = 1000b/18 \quad \text{Eq. (18)}$$

A partir da Equação 18 é possível calcular a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs para o processo de interação entre a vermiculita e os íons Cu<sup>2+</sup>. Estes dados são apresentados na Tabela 6.6 a seguir.

**Tabela 6.6** Parâmetros de equilíbrio para o processo de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> nos sólidos derivados da vermiculita.

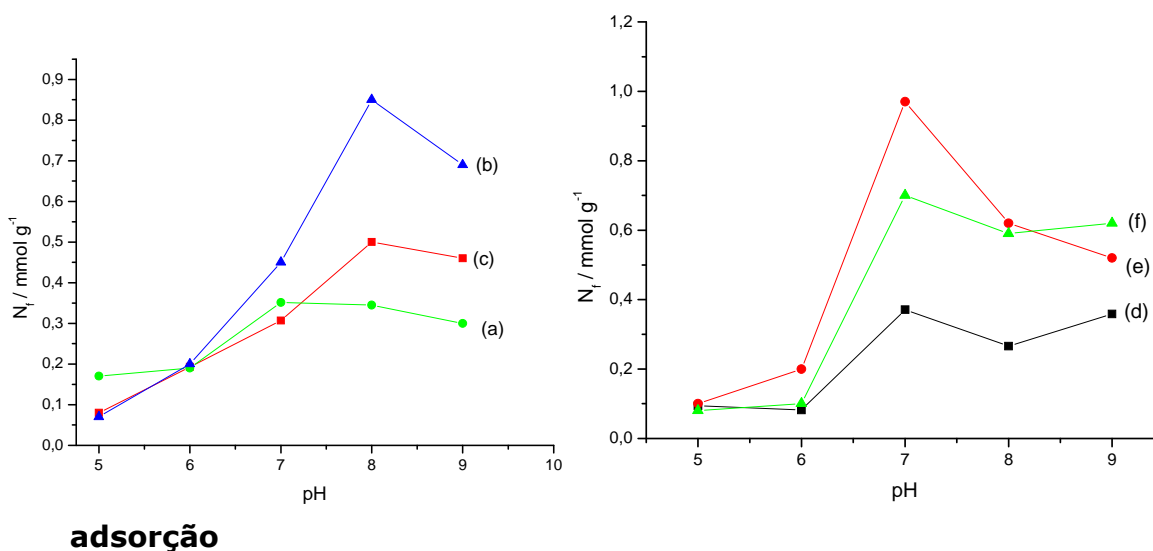
<b>Híbridos</b>	<b>K (x10<sup>3</sup>)</b>	<b><sup>a</sup>ΔG (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>V0</b>	142,4	-29,4
<b>V0-et</b>	15,0	-23,8
<b>V0-Cl-et</b>	22,8	-24,8
<b>V3</b>	53,8	-27,0

<b>V3-et</b>	25,6	-25,1
<b>V3-Cl-et</b>	14,0	-23,7

<sup>a</sup> a energia livre de gibbs é calculada utilizando a equação  $\Delta G = -RT\ln K$ , onde R é a constante dos gases, T a temperatura do experimento e K a constante de equilíbrio.

Os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) indicam que o processo de adsorção é favorável em todos os sólidos. Porém valores mais negativos são obtidos para os sólidos precursores V0 e V3 indicando que o processo de troca iônica e/ou complexação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície destes sólidos é mais favorável.

#### 6.4.3 Efeito do pH na



**Figura 6.13.** Efeito do pH na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  a 298 K nos sólidos (a) V0 e (d) V3 e derivados híbridos (b) V0-et, (c) V0-Cl-et, (e) V3-et e (f) V3-Cl-et.

Em geral, a quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvida aumenta com o aumento do pH para todos os sólidos. Em pH ácido a adsorção é desfavorecida, devido à protonação dos grupos  $\text{NH}_2$  presentes na estrutura híbrida.

Para os híbridos V0-et e V0-Cl-et a capacidade de adsorção aumenta quando comparada ao sólido precursor V0 em pH entorno de 8,0, sendo 0,85 e 0,51 mmol respectivamente. Nos demais híbridos, a maior quantidade adsorvida ocorre em pH neutro com 0,98 e 0,65 mmol nos híbridos V3-et e V3-Cl-et respectivamente.

## **7. Reações da Vermiculita (V0) e do Sólido Reestruturado (V3) com Diaminas de Fórmula Molecular $H_2N(CH_2)_nNH_2$ (n = 8, 9, 10 e 12) Parcialmente Protonadas**

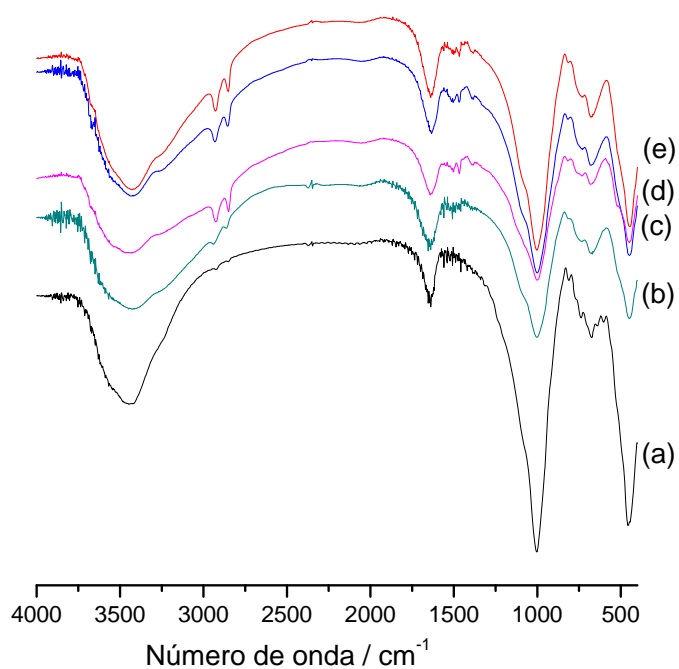
### **7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho**

Os espectros obtidos na região do infravermelho para a vermiculita sódica e seus derivados estão relacionados na Figura 7.1. Para todos os híbridos observam-se absorções em 2924 e 2859  $cm^{-1}$ , relativas às vibrações de estiramento dos grupos C-H da amina<sup>87</sup>, confirmando o efetivo processo de imobilização das moléculas orgânicas na matriz. As demais bandas correspondem às vibrações referentes aos grupos inorgânicos do sólido precursor, já discutidas na seção 4.2.1.

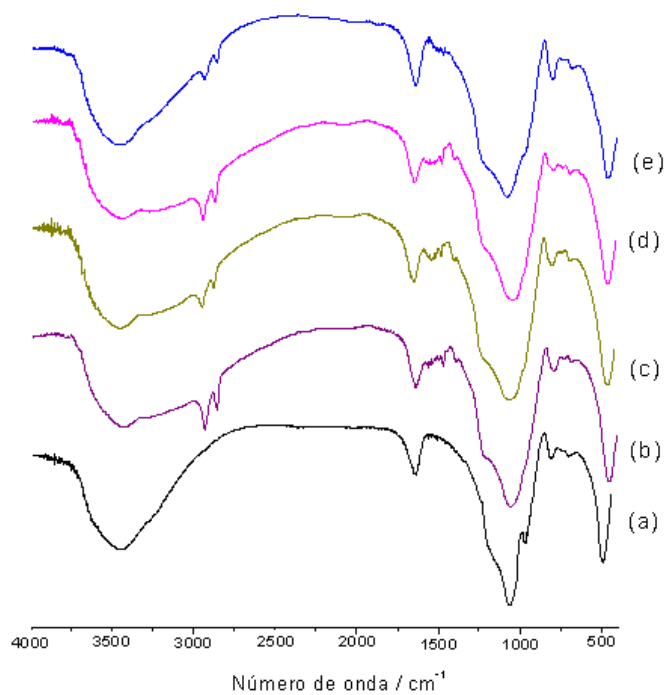
Para os produtos derivados do sólido V3, existe grande similaridade das bandas em relação aos produtos provenientes do sólido V0, o que é esperado, pois a natureza das interações é a mesma nas duas séries de híbridos (Figura 7.2). Assim, as absorções em 2947 e 2858  $cm^{-1}$  são também observadas, sendo associadas ao movimento de estiramento do grupo C-H.

Nos espectros referentes aos híbridos, observa-se pequenos sinais, associados às bandas de deformação do grupo N-H em 1480 a 1511  $cm^{-1}$ , juntamente com bandas entorno de 1325  $cm^{-1}$ , associadas à deformação axial da ligação C-N.

A banda em 975  $cm^{-1}$ , relativa à deformação axial dos grupo Si-OH do sólido V3, desaparece nos espectros dos produtos, sugerindo que há o ancoramento da amina neutra por meio de ligação de hidrogênio com os grupos silanóis.



**Figura 7.1** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , para os híbridos (a) V0 (b) V0-oct, (c) V0-non, (d) V0-dec e (e) V0-dodec.



**Figura 7.2** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  para os híbridos (a) V3 (b) V3-oct, (c) V3-non, (d) V3-dec e (e) V3-dodec.

## 7.2 Análise Elementar

Os dados de análise elementar para todos os sólidos deste estudo encontram-se listados na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1** Dados da análise elementar de carbono (C) e Nitrogênio (N), número de mols fixos (n) e relação C/N dos produtos nitrogenados.

Híbridos	C (%)	N (%)	n ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	C/N (Exp/Teo)*
<b>V0-oct</b>	3,83	1,03	0,37 $\pm$ 0,13	3,72 / 4,0
<b>V0-non</b>	4,19	0,89	0,32 $\pm$ 0,10	4,70 / 4,5
<b>V0-dec</b>	4,46	0,94	0,33 $\pm$ 0,09	4,74 / 5,0
<b>V0-dodec</b>	8,25	1,48	0,53 $\pm$ 0,12	5,57 / 6,0
<b>V3-oct</b>	5,21	1,49	0,53 $\pm$ 0,12	3,50 / 4,0
<b>V3-non</b>	8,25	2,02	0,72 $\pm$ 0,09	4,08 / 4,5
<b>V3-dec</b>	9,45	2,21	0,79 $\pm$ 0,13	4,98 / 5,0
<b>V3-dodec</b>	13,95	2,36	0,84 $\pm$ 0,10	5,91 / 6,0

\* Exp = resultados obtidos experimentalmente; Teo= relação teórica entre os átomos de C e N nas diaminas.

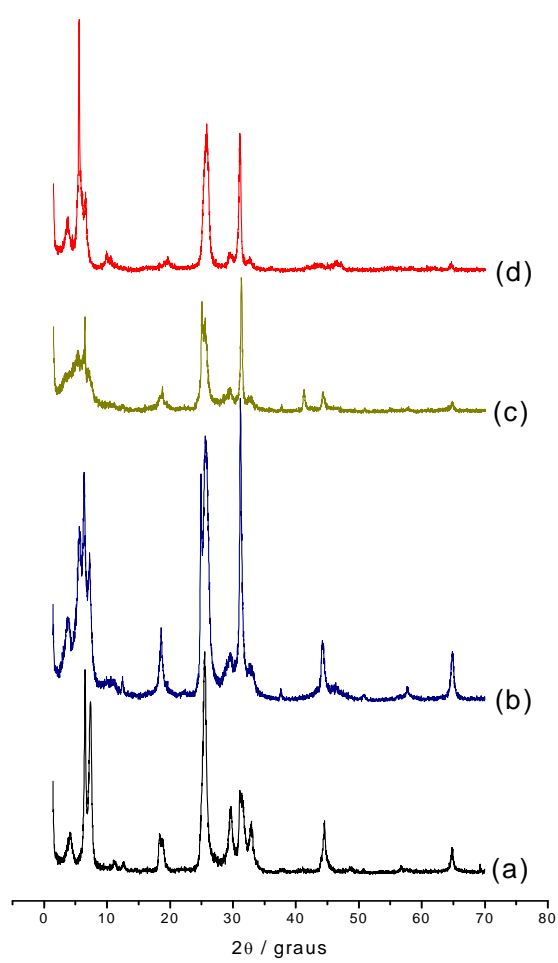
Para as duas séries de sólidos, a quantidade de amina ancorada aumenta à medida que o número de carbonos na cadeia aumenta. A possibilidade dos grupos  $-\text{CH}_2-$  interagirem com a superfície do silicato foi investigada por González-Carreno *et al*<sup>6</sup>, o qual evidenciou fracas interações entre estes grupos e os átomos de oxigênio presentes na



superfície do silicato. Este resultado nos permite justificar a maior quantidade de carbono ancorada com o aumento da cadeia carbônica da amina também observado na incorporação dos íons alquilamônio na região interlamelar de silicatos<sup>97</sup>.

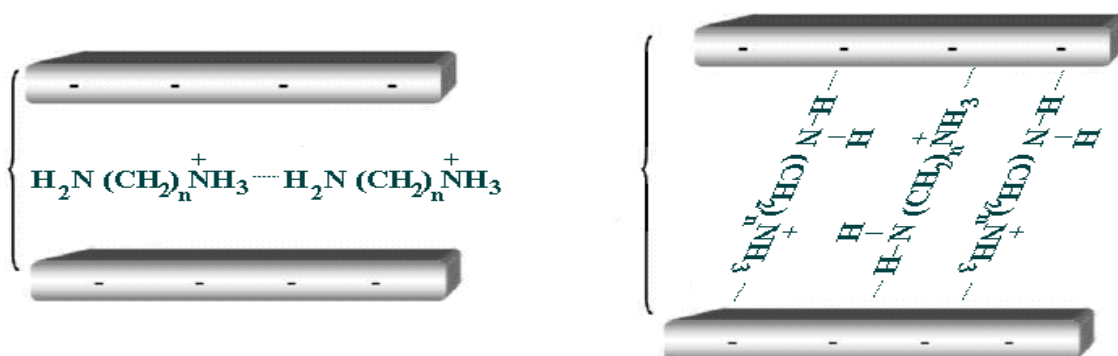
### **7.3 Difratomogramas de Raios X**

Os difratogramas dos sólidos originados do sólido V0 encontram-se na Figura 7.3.



**Figura 7.3** Difratoigramas de Raios-X para o sólidos (a) VO-oct, (b) VO-non, (c) VO-dec e (d) VO-dodec.

Todos os sólidos apresentam menor intensidade dos picos da família 002 quando comparados ao sólido V0. Para os híbridos, todos os difratogramas apresentaram mais de um pico na região de  $2\theta$  entre  $3$  e  $10^\circ$ , sugerindo que a interação das aminas com a matriz inorgânica ocorre de diversas maneiras, contraindo ou expandindo as lamelas de acordo com a Figura 7.4.



**Figura 7.4** Diferentes possibilidades das aminas intercaladas no espaço interlamelar da vermiculita.

Neste caso, espera-se que a natureza da interação amina-argilomineral seja eletrostática, envolvendo troca iônica dos cátions metálicos interlamelares pelas aminas parcialmente protonadas. As interações também podem envolver adsorção com a superfície externa e região interlamelar através de ligações de hidrogênio formadas entre os grupos silanóis e nitrogênio dos grupos  $-\text{NH}_2$  remanescentes na estrutura das diaminas.

**Tabela 7.2** Parâmetros dos picos 002 da série de híbridos derivados do sólido **V0** e diaminas protonadas

<b>Sólidos</b>	<b>Amplitude (I) (002)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>CR* (%)</b>	<b>FWHM (graus)</b>
<b>V0</b>	35999,59	1,41	100	0,13
<b>V0-oct</b>	563,67	1,36	1,09	0,12
<b>V0-non</b>	616,35	1,39	1,24	0,15
<b>V0-dec</b>	173,88	1,40	0,00	0,13
<b>V0-dodec</b>	528,11	1,62	0,99	0,14

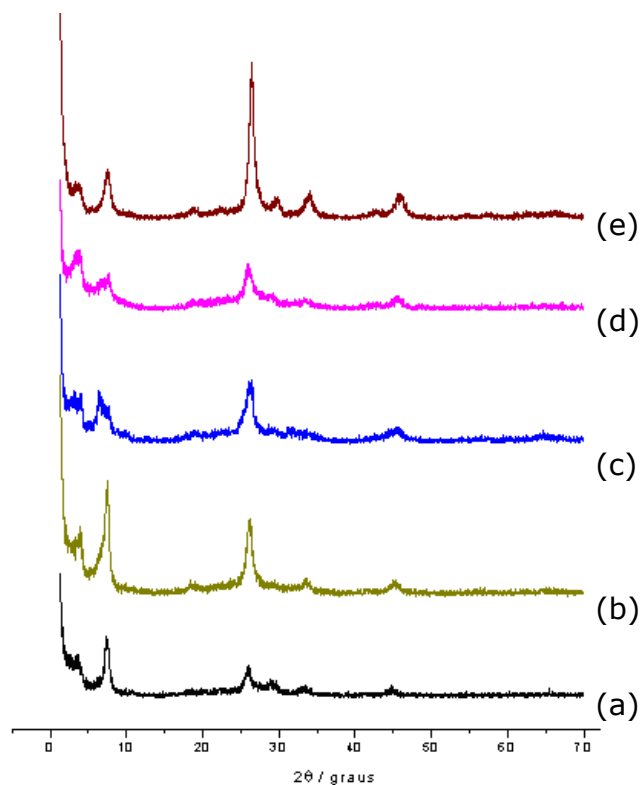
\*A cristalinidade relativa foi calculada em relação ao pico 002 mais intenso.

Devido à elevada quantidade de substituições isomórficas, a vermiculita possui alta carga lamelar, dificultando a entrada de moléculas neutras na região interlamelar. No caso em estudo, as moléculas protonadas atingem tal região em substituição aos cátions de compensação gerando aumento ou contração das lamelas, evidenciados pelo valor de  $d$ . Para esta série de sólidos, o maior valor de  $d$  foi obtido para o híbrido V0-dodec, chegando a 1,62 nm comparado a 1,41 nm da V0. Para os picos que representam planos contraídos, o valor de  $d$  aumenta com o aumento da cadeia carbônica na seguinte ordem: V0-oct < V0-non < V0-dec < V0-dodec, sugerindo quanto maior a cadeia carbônica, menor a contração.

A incorporação das diaminas protonadas, ou seja, com grupos  $\text{NH}_3^+$  na estrutura inorgânica, também pode levar a formação de monocamadas na região interlamelar pela interação entre os grupos protonados e não protonados entre as cadeias das aminas. Estas diversas maneiras de interação levam à formação de estruturas onde existem planos contraídos e

expandidos na estrutura final do híbrido. Tal fato também justifica a diminuição da organização a longo alcance evidenciados pelos valores de FWHM.

Para os produtos híbridos derivados do sólido V3 (Figura 7.4), não se observa mudança significativa nos valores de  $d$ , evidenciando que o ancoramento da amina ocorre principalmente através de ligações de hidrogênio com os grupos silanóis superficiais gerados pela lixiviação ácida, confirmada pelos espectros na região do infravermelho. Este comportamento é esperado, já que a relação Si/Al é maior no sólido precursor e, conseqüentemente, a carga lamelar é reduzida. Sendo assim a atração eletrostática não deve prevalecer nesta série de sólidos.

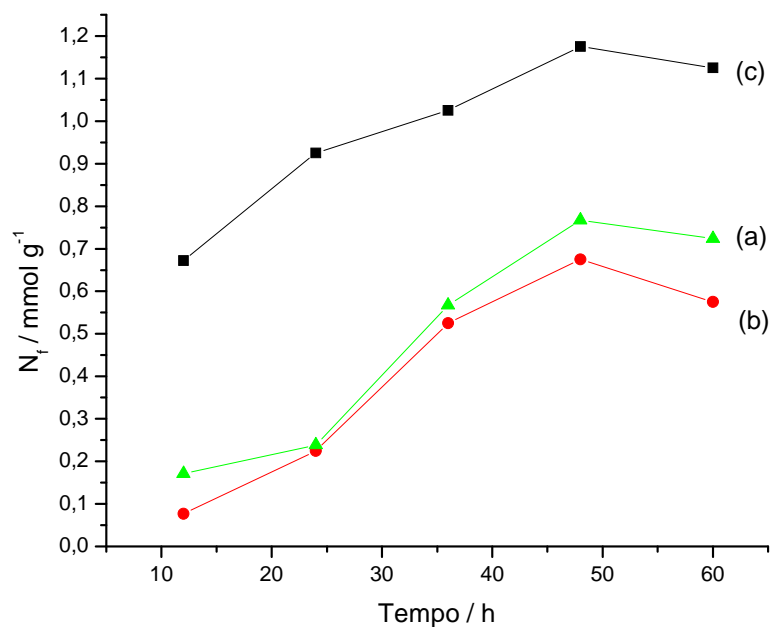


**Figura 7.5** Difrátogramas de Raios - X para os sólidos (a) V3 (b) V3-oct, (c) V3-non, (d) V3-dec e (e) V3-dodec.

## 8. Modificação da Vermiculita (V0) com Aminas Aromáticas

### 8.1 Isotermas de Tempo

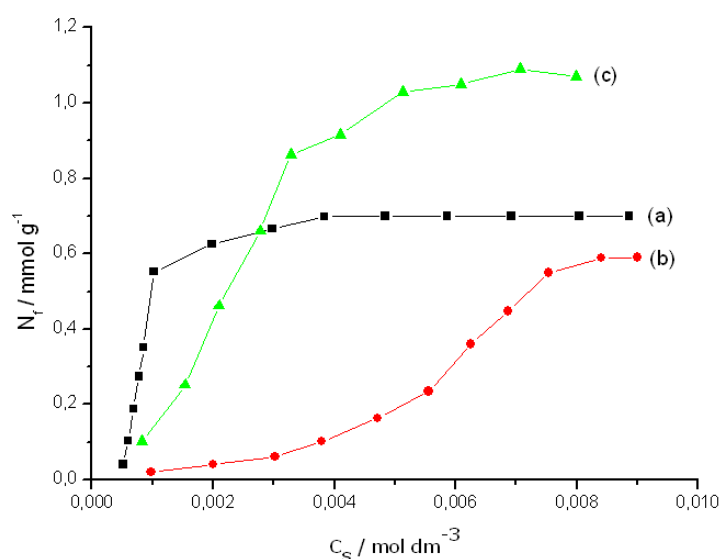
A Figura 8.1 mostra a cinética da adsorção da picolina e seus isômeros na superfície do argilomineral V0. É observada uma rápida adsorção nas primeiras horas, seguida por um gradual equilíbrio. O tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção foi de 48 horas.



**Figura 8.1** - Isotermas de tempo da (a)  $\gamma$ -picolina, (b)  $\alpha$ -picolina e (c)  $\beta$ -picolina a 298 K.

### 8.2 Efeito da Concentração no Processo de Adsorção

Na Figura 8.2 são apresentadas as isotermas de adsorção das aminas aromáticas. Para a faixa de concentração investigada, as quantidades máximas de amina intercaladas foram de 0,70, 0,60 e 1,09 mmol g<sup>-1</sup> para a série  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -picolina, respectivamente.



**Figura 8.2** Isotermas de interação de (a)  $\alpha$ -picolina, (b)  $\beta$ -picolina e (c)  $\gamma$ -picolina em vermiculita, a 298 K.

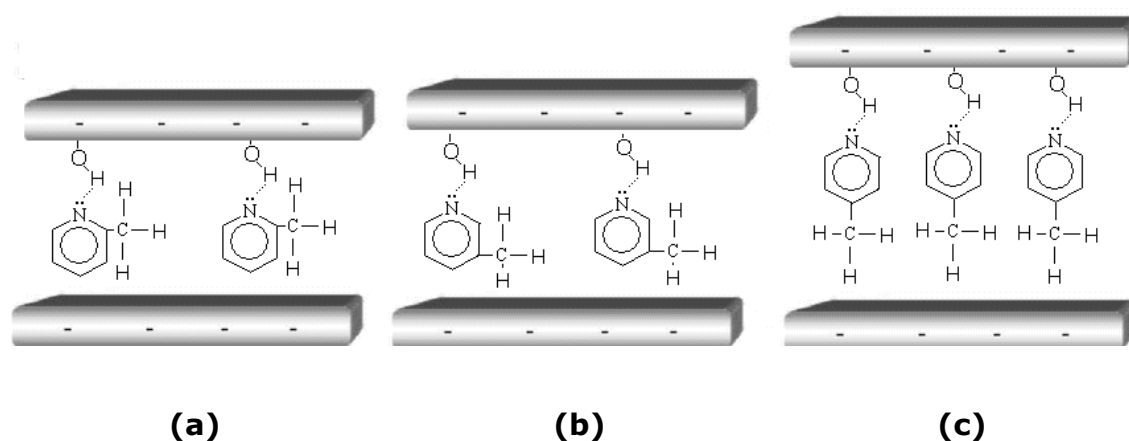
Percebe-se claramente que a quantidade de amina intercalada depende da sua fórmula estrutural, ou seja, das posições do grupo metil ligado ao anel aromático.

Dois efeitos devem ser considerados na quimissorção das aminas aromáticas na superfície do sólido V0: O efeito indutivo e o efeito estérico. *Efeito eletrônico* ou *indutivo* é o efeito da polarização de uma ligação ocasionada por um grupo substituinte na velocidade e na seletividade de uma reação. O *efeito estérico* está relacionado às interações não-ligantes (repulsão de van der Waals) entre

substituintes dentro da própria molécula ou entre moléculas dos reagentes<sup>98</sup>.

Desta forma, a maior adsorção da  $\gamma$ -picolina está associada a posição favorável do grupo metil, diminuindo o impedimento estérico ao redor do centro reativo de nitrogênio. Neste caso, o fator predominante é o efeito indutivo do grupo metil, que gera maior densidade eletrônica sobre o átomo de nitrogênio, favorecendo a quimisorção desta molécula orgânica nos sítios ácidos de Bronsted-Lowry presentes na superfície da argila.

Para os sólidos obtidos pela interação da V0 com os isômeros  $\alpha$ - e  $\beta$ -picolina o efeito estérico do grupo metil parece prevalecer, dificultando a interação do centro básico de nitrogênio com os sítios ácidos presentes no nanoespaço interlamelar, explicando, assim, a diminuição na quantidade intercalada. A Figura 8.3 ilustra a influência do efeito estérico na intercalação das dos isômeros.



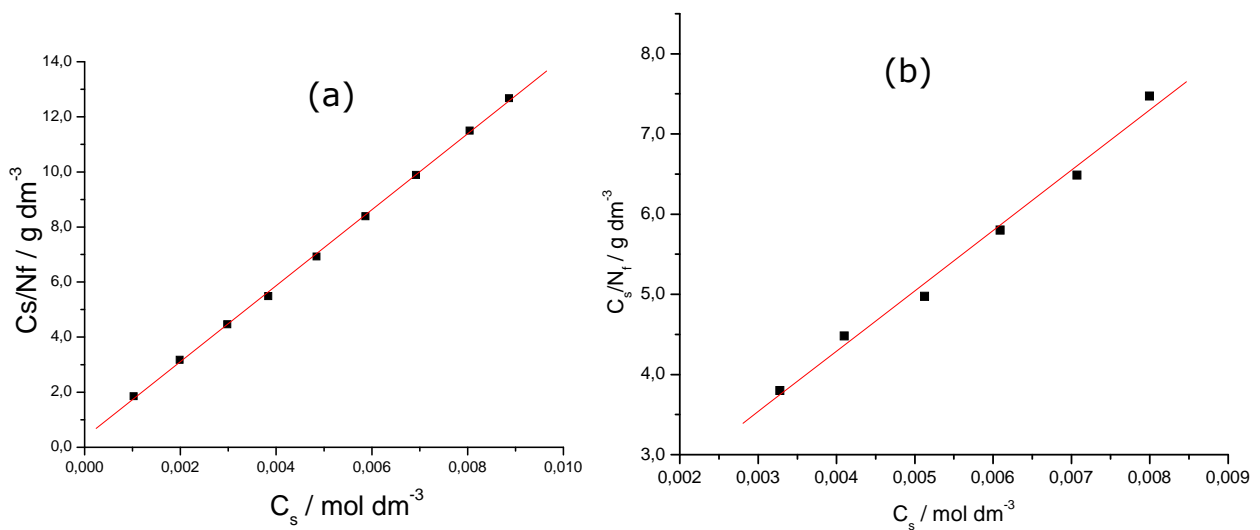
**Figura 8.3** Esquema de intercalação das aminas aromáticas (a)  $\alpha$ -picolina, (b)  $\beta$ -picolina e (c)  $\gamma$ -picolina.



As isotermas de intercalação dos híbridos V0- $\alpha$ -P e V0- $\beta$ -P foram classificadas como sendo do tipo L-2, enquanto que a V0- $\gamma$ -P se ajusta ao tipo S-2, segundo a classificação de Gilles<sup>94</sup>.

Somente as isotermas dos híbridos V0- $\alpha$ -P e V- $\gamma$ -P foram ajustadas, em parte, ao modelo de adsorção de Langmuir<sup>99</sup>.

A Figura 8.4 apresenta as curvas de linearização, obtidas a partir da equação modificada de Langmuir, descrita na Equação 15 da seção 6.4.2.



**Figura 8.4** Isotermas de linearização para os híbridos (a) **V- $\alpha$ -P** e (b) **V0- $\gamma$ -P**.

Os dados obtidos da linearização das isotermas encontram-se na Tabela 8.1.

**Tabela 8.1** Dados obtidos a partir na equação modificada de Langmuir para os híbridos V- $\alpha$ -P e V- $\gamma$ -P

<b>Híbridos</b>	<b>N<sub>s</sub></b> <b>(mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>N<sub>f</sub><sup>a</sup></b> <b>(mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>b</b>	<b>r</b>
V- $\alpha$ -P	0,73 $\pm$ 0,03	0,70 $\pm$ 0,06	3921,5	0,9997
V- $\gamma$ -P	1,33 $\pm$ 0,016	1,09 $\pm$ 0,02	588,2	0,9951

<sup>a</sup> refere-se a quantidade máxima de amina ancorada por grama do sólido, obtida experimentalmente.

Os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) são próximos da unidade mostrando uma boa relação com o modelo de adsorção proposto por Langmuir.

Os dados termodinâmicos para o processo de interação entre as aminas aromáticas e o sólido V0 encontram-se na Tabela 8.2.

**Tabela 8.2** Parâmetros de equilíbrio para o processo de quimissorção das aminas aromáticas na vermiculita

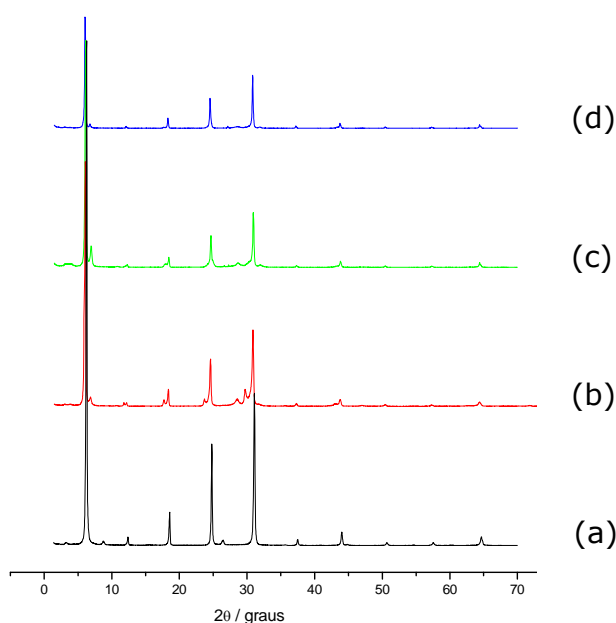
Híbridos	K (x10 <sup>4</sup> )	$\Delta G^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
V- $\alpha$ -P	21,8	-30,5
V- $\gamma$ -P	3,2	-25,7

\* a energia livre de Gibbs calculada utilizando a equação  $\Delta G = -RT \ln K$ , onde R é a constante dos gases, T a temperatura do experimento e K a constante de equilíbrio.

Os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) indicam que o processo de interação entre a  $\alpha$ -picolina e  $\gamma$ -picolina e o argilomineral V0 é favorável. A constante de equilíbrio (K) assume um valor maior na formação do híbrido V- $\alpha$ -P evidenciando uma interação mais forte entre adsorvente-adsorbato.

### 8.3 Difratometria de Raios-X

Na Figura 8.5 são apresentados os difratogramas de Raios-X do sólido precursor V0 e dos híbridos resultantes. É possível observar uma diminuição na cristalinidade nos difratogramas dos híbridos em relação a V0, evidenciado pela menor intensidade dos picos.



**Figura 8.5** - Difratoogramas de Raios-X para V0 (a), e suas formas modificadas com (b)  $\alpha$ -picolina, (c)  $\beta$ -picolina e (d)  $\gamma$ -picolina.

Os dados descritos na Tabela 8.3 demonstram que os valores de CR decrescem com a entrada da amina na seguinte ordem: V0- $\gamma$ -P < V0- $\beta$ -P < V0- $\alpha$ -P, enquanto que o valor da largura a meia altura (FWHM) aumenta indicando uma menor organização, a longo alcance, da estrutura dos híbridos em relação à matriz precursora V0.

**Tabela 8.3** Parâmetros do pico 002 dos sólidos V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P

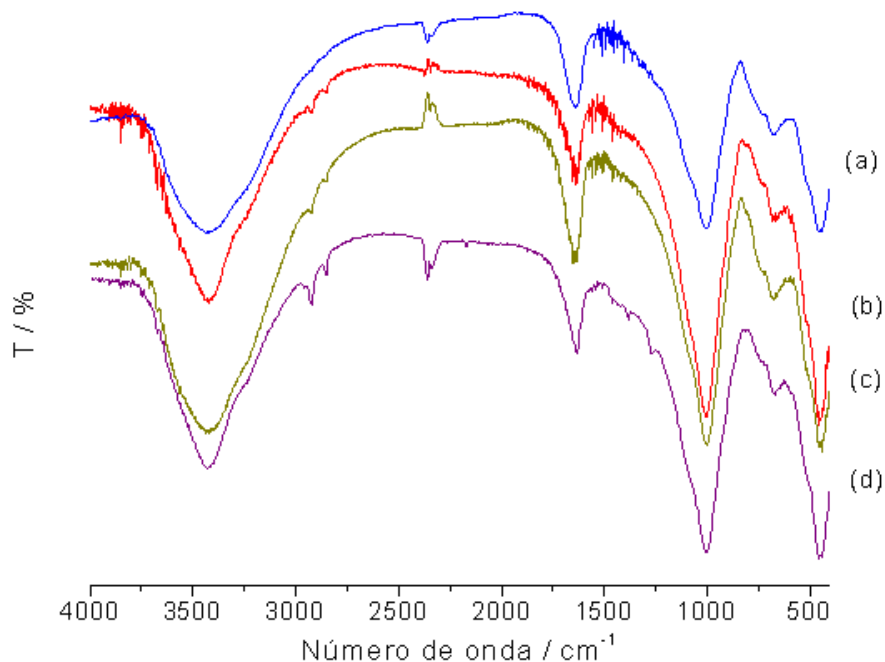
<b>Sólidos</b>	<b>Amplitude (I)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>CR (%)</b>	<b>FWHM (graus)</b>
<b>V0</b>	35999,59	1,40	100	0,13
<b>V0-<math>\alpha</math>-P</b>	22090,05	1,45	46,13	0,15
<b>V0-<math>\beta</math>-P</b>	21360,30	1,43	43,30	0,19
<b>V0-<math>\gamma</math>-P</b>	10180,25	1,45	0,00	0,21

Observa-se, também, que os valores de  $d$  não sofrem variações significativas, o que é esperado, levando em consideração o

comprimento das picolinas, citado por Nunes<sup>100</sup> como sendo 0,33 e 0,58 nm em posições paralelas e perpendiculares, respectivamente.

#### 7.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros obtidos na região do infravermelho para a série de sólidos em estudo estão relacionados na Figura 8.6. As absorções relativas o argilomineral V0 já foram discutidas na seção 4.2.1. Sinais característicos da deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos C-H do grupo metil, foram observados nos espectros de todos os híbridos próximos a 2930 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ .



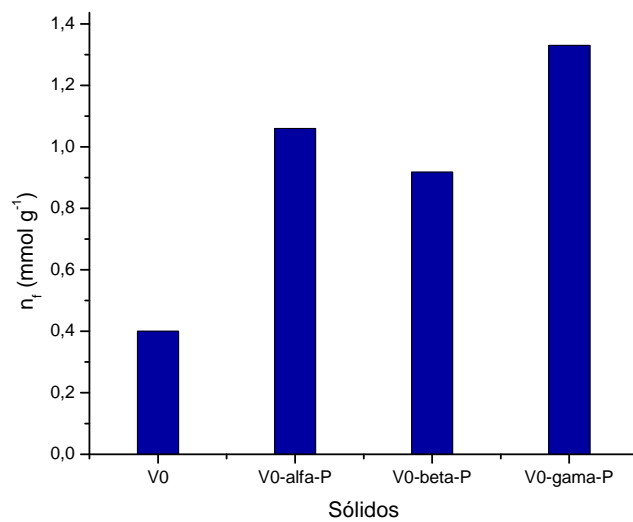
**Figura 8.6** Espectros de transmissão na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  para (a) V0 e híbridos (b) V0-  $\alpha$ -P, (c) V0- $\beta$ -P e (d) V0- $\gamma$ -P

## 8.5 Estudo da Adsorção do Cobre (II) nos Híbridos V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P

Os sólidos saturados com as aminas aromáticas foram utilizados como adsorventes para íons  $\text{Cu}^{+2}$  em meio aquoso. O equilíbrio após 24 h para adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  nos híbridos foi estabelecido. Para a reação controle, envolvendo a troca iônica de íons de cobre no sólido **V0**, o tempo de equilíbrio foi 48 h.

As quantidades máximas do cátion metálico são 0,40, 1,10, 0,92, e 1,33  $\text{mmol g}^{-1}$  para V0, V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P, respectivamente (Figura 8.7). A interação envolvendo íons de cobre com vermiculita modificada pode estar associada a dois processos: (i) troca iônica, envolvendo cátions interlamelares disponíveis no espaço interlamelar, como observado para a matriz inorgânica natural, e (ii) formação de complexos, envolvendo a interação dos íons de cobre com o nitrogênio das moléculas orgânicas.

Com base no resultados de adsorção obtidos, conclui-se que a formação do complexo metal-picolina deve prevalecer durante a quimissorção do  $\text{Cu}^{+2}$ , elevando, assim, a capacidade de retenção deste metal no argilomineral modificado com as aminas aromáticas quando relacionado ao sólido precursor V0.



**Figura 8.7** Adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  em solução aquosa nos sólidos V0, V0- $\alpha$ -P, V0- $\beta$ -P e V0- $\gamma$ -P a 298 K.

## 9. Conclusões

O processo de lixiviação ácida possibilitou a formação de novos sólidos a partir do argilomineral vermiculita. Diferenças importantes foram obtidas entre a vermiculita e os sólidos lixiviados com solução de HCl 2 mol  $\text{dm}^{-3}$ . A lixiviação ácida produziu materiais com área superficial entre 114 e 496  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , com presença de meso e microporos, apresentando valores de volume de microporos entre 0,04 e 0,15  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . A área do micro e mesoporos aumentou com a elevação do tempo de lixiviação. Os espectros de RMN dos núcleos  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  mostraram a progressiva transformação da vermiculita em novas estruturas, envolvendo a formação de novos sítios ácidos de Bronsted-Lowry (grupos silanóis) na sua superfície. Dados obtidos a partir dos difratogramas de raios X mostraram mudanças significativas na cristalinidade dos produtos devido à dissolução dos íons de Al e Fe durante o processo de lixiviação ácida.

A reação de silanização dos sólidos reestruturados com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxilano foi comprovada através dos dados de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ . Porém, esta reação não ocorreu com a vermiculita sódica (V0), indicando que o processo de lixiviação ácida é fundamental para a formação destes híbridos hidrofóbicos.

As reações dos sólidos clorados V0-Cl e V3-Cl com as diaminas alifáticas diaminoetano, 1,4-diaminobutano e 1-6-diaminohexano resultaram em um alto teor de nitrogênio ancorado, quando comparados com a série de híbridos resultantes dos sólidos V0 e V3 não-clorados. Estes resultados indicam que o processo de cloração da superfície da vermiculita e do sólido reestruturado V3, com cloreto de tionila, representa uma rota efetiva na produção de materiais híbridos multifuncionais. Os ensaios de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  dos sólidos modificados com diaminetano foram satisfatórios em relação aos sólidos precursores V0 e V3.



A série de híbridos obtidos a partir de reações de intercalação de diaminas alifáticas, com fórmula geral  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , onde  $n = 8, 9, 10$  ou  $12$ , no sólido V0 foi caracterizada pelo aumento e/ou contração da distância interlamelar. O maior valor de  $d$  foi obtido para o híbrido V0-dodec, sendo  $1,62$  nm.

Para a série de híbridos originados do sólido reestruturado V3, os dados indicam que a reação ocorre na superfície externa do sólido, como mostra os difratogramas de raios X. Neste caso, a interação possivelmente ocorre entre os grupos silanóis do sólido reestruturado V3 e os grupos  $-\text{NH}_2$  remanescentes nas diaminas, por meio de ligação de hidrogênio.

O estudo das interações entre o sólido V0 e aminas aromáticas resultaram na incorporação de  $0,70$ ;  $0,60$  e  $1,09$   $\text{mmol g}^{-1}$  de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -picolinas, respectivamente. Os híbridos obtidos se mostraram como bons adsorventes de íons  $\text{Cu}^{+2}$  em solução aquosa, apresentando maior adsorção quando comparado ao sólido V0. Estes resultados estão relacionados com a formação de complexos entre as aminas aromáticas e o íon metálico  $\text{Cu}^{+2}$ .

1. PINNAVAIA, T. J., Intercalated Clay Catalysts, *Science*, **220**: **365**, **1983**.

## **10.0 Referências Bibliográficas**

2. POMOGAILO, A. D., Hybrid Intercalative Nanocomposites, *Inorganic Materials*, **41:47, 2005.**
3. WALKER G. F., The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Miner.* **4: 101,1956.**
4. PERGHER, S. B. C., *Materiais laminares pilarizados: Preparação, caracterização, propriedades e aplicações*, Editora EdiFAPES, **1999.**
5. THEOCHARIS, C. R, JACOB, K. J.; GRAY, A. C., Enhancement of Lewis acidity in layer aluminosilicates. Treatment with acetic acid.*J. Chem Soc Faraday*, **84:1509, 1988.**
6. HALMA, M., et al, Catalytic activity of anionic iron (III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **243: 44, 2006.**
7. BHATTACHARY, Y.A., GUPTA, K., SEN, S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, **136: 1, 2008.**
8. LAZAREVIĆ, S., et al., Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science*, **37: 47, 2007.**
9. WYPYCH, F. et al, Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures, *Journal of Colloid and Interface Science*, **283: 107, 2005.**
10. OKADA, K. et al, Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching, *Applied Clay Science*, **31:185, 2006.**
11. BRUCE, D. W., O'HARE, D.; *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons: Nova York, **1990.**

12. HELFFERICH, F., Ion Exchange, Mc Graw-Hill Book Company: Estados Unidos, **1962**.
13. ÓSCIK, J.; *Adsorption*, Ellis Horwood Limited: Inglaterra, **1982**.
14. TAMURA, H., Theorization on ion-exchange equilibrio: activity of species in 2-D phases, *Journal of Colloid and Interface Science* **279: 1, 2004**.
15. BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite, *Advances in Colloid and Interface Science*, **140: 114, 2008**.
16. SANCHEZ, A., et al.; Intercalation of Europium (III) species into bentonite, *Materials Research Bulletin*, **41:1185, 2006**.
17. FONSECA, M. G., et. al., Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285:50, 2005**.
18. CHEN, H.; Wang A.; Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307:309, 2007**.
19. MISSANA, T., GARCIA-GUTIERREZ, Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite, *Physics and Chemistry of the Earth*, **32: 559, 2007**.
20. THOMAS, B.; SUGUNAN, S.; Rare-earth ( $Ce^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ , and  $Re^{3+}$ ) exchanged Na-Y zeolites and K-10 clay as solid acid catalysts for the synthesis of benzoxazole via Beckmann rearrangement of salicylaldehyde, *Microporous and Mesoporous Materials*, **96: 55, 2006**.
21. CHENG, M., et al.; Photocatalytic degradation of organic pollutants catalyzed by layered iron(II) bipyridine complex-clay hybrid under visible irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **65: 217, 2006**.

22. BRIGATTI, M. F., et al.; Adsorption of  $[Al(Urea)_6]^{3+}$  and  $[Cr(Urea)_6]^{3+}$  complexes in the vermiculite interlayer, *Applied Clay Science*, **30: 21, 2005**.
23. BRUCE, D. W., O'HARE, D.; *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons: Nova York, **1990**.
24. POMOGAILO, A.D., ROZENBERG, A.S., and UFLYAND, I.E., *Nanochastitsy metallov v polimerakh (Metal Nanoparticles in Polymers)*, Moscow: Khimiya, **2000**.
25. FOWDEN, L., BARRER, R.M., and TINKER, P.B., *Clay Minerals: Their Structure, Behavior, and Use*, Editora London: The Royal Society, **1984**.
26. RODRIGUEZ-CRUZ, M.S. et al, Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils, *Journal of Hazardous Materials*, **139: 363, 2007**.
27. 20. FONSECA, M. G.; Synthesis of modified vermiculite by interaction with varomatic heterocyclic amines, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67: 1835, 2006**.
28. MANZANO, M. et al., Studies on MCM-41 mesopours silica for drug delivery : effect of particle morphology and amine functionalization, *Chemical Engeneering Journal*, **137:30, 2008**
29. SOUSA, A., SOUZA, K. C.; SOUSA, E. M. B., Mesopours sílica / apatite nanocomposite: Special synthesis route to control local drug delivery, *Acta Biomaterials*, **4: 671, 2008**.
30. AKALIN, E.; AKYUZ, S.; AKYUZ, T., Adsorption and interaction of 5-fluorouracil with montmorillonite and saponite by FT-IR spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, **834-836: 477, 2007**.
31. NEUMANN, M. G., Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa, *Quím. Nova*, **23: 52, 2000**.

32. KLIKA, Z.; et al.; Composition, structure, and luminescence of montmorillonites saturated with different aggregates of methylene blue, *Colloid Interface Sci.*, **311: 14, 2007.**
33. RYTWO, A. TROPP, D.; SERBAN, C.; Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations, *Applied Clay Science*; **20: 273, 2002.**
34. GOPINATH, S.; SUGUNAN, S., Enzymes immobilized on montmorillonite K 10: Effect of adsorption and grafting on the surface properties and the enzyme activity, *Applied Clay Science*, **35: 67, 2007.**
35. KOJIMA Y., et al., Synthesis of nylon-6-clay hybrid, *J Mater Res*, **8: 1179, 1993.**
36. GIANNELIS, E. P., Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Appl Organomet Chem*, **12: 675, 1998.**
37. BHARADWA, J., Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **34: 1989, 2001.**
38. SINHA RAY, S.; et al., Polylactide-Layered Silicate nanocomposite: A Novel Biodegradable Material, *Nano Lett*, **2: 1093, 2002.**
39. BLUMSTEIN, A., Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer, *J Polym Sci A*, **3: 2665, 1965.**
40. THENG, B. K. G. *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Elsevier: Amsterdam, **1979.**
41. OKADA, A, et al. *Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids*. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 171:45, **1990**
42. VAIA, R. A; ISHII, H.; GIANNELIS, E.P., Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates." *Chem. Mater.*; **5: 1694, 1993.**

43. BRINDLY, S.W.; BROWN G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction*. London: Mineralogical Society; **1980**.
44. ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E., Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *Chem Mater*, **4: 1395, 1992**.
45. GREENLAND, D. J., "Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite, *J Colloid Sci*, **18: 647, 1963**.
46. KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P., Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Chem Mater.*, **8: 1728, 1996**.
47. OGATA, N., et al., Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, **35: 389, 1997**.
48. SINHA RAY S., et al., Structure-property relationship in biodegradable poly(butylsuccinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, **36: 2355, 2003**.
49. SINHA RAY, S.; et al., New polylactide/layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, **44: 857, 2003**.
50. Heinz, H.; et al., Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity *Chem. Mater.*, **19: 59, 2007**.
51. YUAN, P.; et al., Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure, *Microporous and Mesoporous Materials*, **88: 8, 2006**.
52. KARAMANIS, D.; ASSIMAKOPOULOS, P. A., Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions, *Water Research*, **41: 527, 2005**.
53. GOROBINSKII, L. V.; YURKOV, G. Y.; BARANOV, D. A., Production of high porosity nanoparticles of cerium oxide in clay, *Microporous and*

Mesoporous Materials, **100: 134, 2007.**

54. PANASYUGIN, A.S., RAT'KO, A.I.; MASHEROV, N.P., Montmorillonite Intercalated with Heteronuclear Fe e Cr Polyhydroxo Complexes, *Zh. Neorg. Khim.*, **43: 1437, 1998.**
55. CARRIAZO, J.G., et al., Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions, *Applied Catalysis A: General*, **317: 120, 2007.**
56. BOURAS, O.; et al., Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, *Appl. Clay Sci.*, **85: 622, 2007.**
57. FONSECA, M. G. da, AIROLDI, C., [New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties](#), *Materials Research Bulletin*, **36: 277, 2001.**
58. FONSECA, M. G., AIROLDI C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos, *Quim. Nova*, **26: 699, 2003.**
59. ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C., O relevante papel do agente sililante na modificação química da superfície de polímeros, *Quim. Nova*, **22: 246, 1999.**
60. BRUNNER, H.; et al., Substrate Effects on the Formation of Alkylsiloxane Monolayers, *Langmuir*, **15: 1899, 1999.**
61. TIAN, F., XIAO, X., TOY, M. M. T., Humidity and Temperature Effect on Frictional Properties of Mica and Alkylsilane Monolayer Self-Assembled on Mica, *Langmuir*, **15: 244, 1999.**
62. FONSECA, M. G.; AIROLDI, C., New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties, *Mater. Res. Bull.*, **36: 277, 2001.**



63. ZHANG, J., GUPTA , R. K., WILKIE C. A., Controlled silylation of montmorillonite and. its polyethylene nanocomposites, *Polymer*, **47: 4537, 2006.**
64. WANG, S.; et. Al., Organic modification of synthesized clay-magadiite, *Ceramics International*, **33: 681, 2007.**
65. ALVES, A. P. M.; et al., Syntesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87:771, 2007.**
66. ZHU , L., et al, Silylated pillared clay(SPILC):A novel bentonite-based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation, *J. Colloid Interface Sci.*, 315: 191, **2007.**
67. TASHIRO, T.; SHIMURA, Y. J. Removal of mercuric ions by systems based on cellulose derivatives, *Appl. Polym. Sci.* **27:747, 1982.**
68. ARAKAKI, L.N.H., et al., New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions, *J. Environ. Monitor*, **5: 366, 2003.**
69. LI, J. et al, Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan, *Bioresource Technology*, **100: 1168, 2009.**
70. GILLES, C. H.; SMITH, D.; *Colloid Interface Science.* 47:755, **1974.**
71. OSCIK, J. *Adsorption*.1<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons. New York, **1982.**
72. RCDENNEY, J. et al, *Análise Química Quantitativa*, 6<sup>a</sup> edição, LTC, São Paulo: **2000.**
73. ARAKAKI, L.N.H., et al., New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions, *J. Environ. Monitor*, **5: 366, 2003.**
74. SCOOT, M. A., KATHLEEN, A. C., PRABIR, K. D., *Handbook of layered materials*, Marcel Dekker: **1994.**

75. SALES, J. A. A., *Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese de sílica mesoporosa*, Tese de Doutorado, Campinas-SP, **2003**.
76. TEMUJIN, J., OKADA, K., MACKENZIE, K J. D.; Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Applied Clay Science*, **22: 187, 2003**.
77. MOORE, D. M., REYNOLDS JR, R. C., *X-Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford University Press: **1997**.
78. MOUZDAHIR, Y. E. et al, Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment, *Powder Technology*, **85: 488, 2008**.
79. SANZ, J., SERRATOSA, J. M., <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al high-resolution MAS-NMR phyllosilicates, *J. Am. Chem. Soc.* **106:4790,1984**.
80. VALENTÍN, J. L., et al, Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C solid-state NMR, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298: 794, 2006**.
81. SALES, J. A. A., *Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese de sílica mesoporosa*, Tese de Doutorado, Campinas-SP, **2003**.
82. LAGADIC, I. L., MITCHELL, M., PAYENE, B., Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay, *Environ. Sci. Technol*, **35: 984, 2001**.
83. RODELLA, C. B., Preparação e caracterização de catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportados em TiO<sub>2</sub>, Tese de Doutorado, São Carlos-SP: **2001**.
84. MAQUEDA, C., et al, Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68:1220, 2007**.
85. KIM, D. L., et al, Ordered mesoporous carbons: implication of surface

- chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, **43: 1868, 2005.**
86. WANDERLEY, A. F., et al, Interaction of divalent cations zn, cd and hg on surface of silica gel with aminoethanethiol as evaluated by calorimetric titration, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87: 621, 2007.**
87. SILVERSTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons Inc., 2<sup>a</sup> ed. New York, **1991.**
88. BERGAYA, B.K.G. THENG, F., LAGALY. G., *Handbook of Clay Science*, Vol. 1, Elsevier Ltd., **2006.**
89. GORLOV, Y, I, NESTERENKO, A. M., CHUIKO, A.A., The chemisorption of acid chlorides on the silica surface, *Colloids and Surfaces SURFACES ELSEVIER A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **106: 83, 1996.**
90. LIEN-VIEN, D., et al. *The handbook of infrared and Raman characteristic Frequencies of organic molecules*. Academic Press: **1991.**
91. LANG, S. G., MORROW, B. A., Infrared spectra of chlorinated silica, *J. Phys. Chem.* **98: 1314, 1994.**
92. FONSECA, M. G., Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution, *Applied Clay Science*, **32: 94, 2006.**
93. EREN, E., AFSIN, E., ONAL, B. Y., Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **161: 677, 2009.**
94. OSCIK, J. *Adsorption*. 1<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons. New York, **1982.**
95. AIROLDI, Claudio, A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na

remoção catiônica, *Quim. Nova*, **31: 144, 2008.**

96. GONZALEZ-CARRENÑO, T., RAUSELL-COLOM, J. A. Serratosa, J. M., In: ITh Rosenqvist, ed, Proc III European Clay, Conference Oslo, Nordic Society for Clay Research, Oslo, **1977.**
97. COELHO, A, C. V., SANTOS, P. S., Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão, *Quim. Nova*, **30: 1282, 2007.**
98. 88. SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B., Química Orgânica 1, LTC: **2006.**
99. ADAMSON, A. F., *Physical chemistry of surfaces*. 3. ed. New York: John Wiley, **1990.**
100. NUNES, L. M., AIROLD, C.; Intercalation behavior of some aromatic heterocyclic amines into  $\alpha$ -titanium hydrogen phosphate, *Materials research Bulletin*, **34: 14, 1999.**
101. MOUZDAHIR, Y. E. et al, Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment, *Powder Technology*, **85: 488, 2008.**