



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

Tese de Doutorado

**Híbridos da montmorillonita-KSF contendo grupos
alquilamina - Síntese, caracterização e aplicações
adsortivas**

MÁRCIA MARIA FERNANDES SILVA

João Pessoa - PB - Brasil

Novembro/2011



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

Tese de Doutorado

**Híbridos da montmorillonita-KSF contendo grupos
alquiamina - Síntese, caracterização e aplicações
adsortivas**

MÁRCIA MARIA FERNANDES SILVA*

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.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca
*Bolsista CAPES

João Pessoa - PB – Brasil

Novembro/2011

*S586h Silva, Márcia Maria Fernandes.
Híbridos da montmorillonita-KSF contendo
grupos alquilamina – síntese, caracterização e
aplicações
adsortivas / Aline de Farias Diniz.- João Pessoa,
2011.
142f.
Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Montmorillonita-KSF sódica. 3.
Silicatos híbridos. 4. Grupos alquilamina. 5.
Sinalização. 6. Adsorção.*

Dedico este trabalho aos meus pais por todo amor, compreensão e incentivo. Pelas inúmeras palavras de conforto nos momentos difíceis. Por dividirmos mais uma conquista juntos.

AGRADECIMENTOS

- ❖ À Deus, o principal mentor dessa vitória. Agradeço, senhor, porque sinto que estás presente em cada detalhe da minha vida. Obrigada, por ter colocado ao longo da minha caminhada pessoas maravilhosas que contribuíram infinitamente para que esse dia chegasse, as quais eu jamais esquecerei.
- ❖ A minha família, aos meus pais, ao meu irmão Júnior, a minha cunhada Adriana, minha sobrinha Beatriz, minhas tias (os), primas (os) e avô. Agradeço pelo amor e incentivo.
- ❖ A Prof^a. Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação, paciência, amizade, sugestões e pela grande ajuda na realização deste trabalho.
- ❖ A Prof^a. Dr^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki pela amizade e o incentivo.
- ❖ Ao Prof. Dr José Geraldo de Paiva Espínola pelas valiosas discussões, meu agradecimento;
- ❖ A todos os professores do PPGQ por compartilhar seus conhecimentos.
- ❖ Aos meus padrinhos, Gercino e Lúcia por todo amor e companheirismo.
- ❖ Aos meus queridos e amados amigos Arquimedes e Mirella pelo apoio e amizade e pelos bons momentos que passamos juntos.
- ❖ A minha amiga Michelle por todos os bons momentos que vivemos e por sempre me incentivar.
- ❖ A minha amiga Clarissa por todos os excelentes e inesquecíveis momentos que passamos juntas.
- ❖ Aos meus amigos, Ana Fernanda, Ane Josana, Francisco, Isabelle, Kaline, Paloma, Rosa, Verinha e por todos os bons momentos proporcionados. A vocês, que tornaram e tornam a minha jornada mais feliz, mesmo em meio a tantas dificuldades.
- ❖ A minha amiga Hilda pelo incentivo e apoio.
- ❖ Aos meus amigos Nestor, Vasco, Manoel, Cristiano, Jerfesson, Henrique e Valquíria.

- ❖ Aos amigos que fazem ou já fizeram parte do LCCQS: Ana Fernanda, Ana Paula, Albaneide, Ane Josana, André, Ellen, Haryane, Francisco, Dariston, Evandro, Gilvan, Handerson, Hundenberg, Israel, Iran, Jaqueline, Josiane, Jonas, Georgia, Grayce, Fábio, Líbia, Michelle, Oberto, Ramon, Saloana, Ulysses, Vaeudo, Victor Hugo e Verinha.
- ❖ Aos funcionários, Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação e a Lúcia do LACOM pelo apoio e pela paciência em sempre me atender.
- ❖ Ao Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho por disponibilizar o laboratório da UFPI para realização de alguns DRX.
- ❖ Ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar o LATEMAT e o IQ-UNICAMP para realização das análises.
- ❖ Em especial, a Kaline, Ramon e Vaeudo pelo encaminhamento das minhas análises e pela paciência em sempre me atender.
- ❖ A CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

Título: Híbridos da montmorillonita-KSF contendo grupos alquilamina - Síntese, caracterização e aplicações adsorptivas.

Autor (a): Márcia Maria Fernandes Silva

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca

Palavras-chaves: montmorillonita-KSF sódica, silicatos híbridos, grupos alquilamina, silanização, adsorção

A montmorillonita-KSF sódica (KSF-Na⁺) foi organicamente modificada por reações de intercalação, silanização e troca iônica utilizando aminas e silanos aminados. Os diversos sólidos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raio-X, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar (CHN), termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ¹³C. O sólido clorado indicou a imobilização de 0,97 mmol g⁻¹ de cloro na matriz KSF-Na⁺. A reação do sólido precursor e clorado com as diaminas em meio aquoso e sem solvente foi mais eficiente com a molécula do etilenodiamino. Os suportes silanizados com aminosilanos contendo um e dois nitrogênios indicaram 1,47 e 1,13 mmol g⁻¹ de grupos imobilizados na matriz KSF-Na⁺, respectivamente. Para as reações com diaminas de cadeia crescente (H₂N((CH)_nNH₂) onde n= 8, 9, 10 e 12) percebeu-se que nonildiamina apresentou melhor incorporação na matriz KSF-Na⁺. A síntese do sólido com dodecilamina houve a entrada de 2,12 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos, sendo a matriz aplicada na retenção de íons de cobre (II) cujos valores foram de 115,0; 80,06; 71,16 e 62,26 mg g⁻¹ a 303, 308, 313 e 318 K, respectivamente. Para as diaminas (H₂N((CH)_nNH₂) onde n= 8, 9, 10 e 12) protonadas observou-se pelo conjunto de caracterizações a efetividade das reações. O sólido contendo dodecilamina protonada (KSF-C12N⁺) foi aplicado na adsorção do corante azul de remazol RN a 303, 313 e 323 K, ou seja, o processo adsorptivo seguiu o modelo de pseudo segunda ordem. As capacidades máximas de retenção foram de 27,28; 28,84 e 31,87 mg/g nas temperaturas de 303, 313 e 323 K, respectivamente e o processo se ajustou ao modelo de Langmuir.

ABSTRACT

Title: KSF-montmorillonite hybrids containing alkylamine groups- Synthesis, characterization and adsorptive applications.

Author: Márcia Maria Fernandes Silva

Supervisor: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca

Keywords: sodium montmorillonite-KSF, silicate hybrids, alkylamine groups, silanization, adsorption

The sodium montmorillonite-KSF (KSF-Na⁺) was organically modified by intercalation reactions, ion exchange and silanization using amines and amino silanes. The solids were characterized by various techniques of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis (CHN), thermogravimetry, scanning electron microscopy and nuclear magnetic resonance of ²⁹Si and ¹³C. The solid chlorinated indicated the immobilization of 0.97 mmolg⁻¹ of chlorine in the matrix KSF-Na⁺. The reaction of the solid precursor and chlorinated with diamines in aqueous solution and without solvent was more efficient with the molecule of ethylenediamine. Substrates containing a silanized aminosilanos with two nitrogens indicated 1.47 and 1.13 mmolg⁻¹ groups immobilized on the matrix KSF-Na⁺, respectively. For reactions with increasing chain diamines (H₂N ((CH₂)_nNH₂) where n = 8, 9, 10 and 12) it was realized that nonildiamina showed better incorporation into the matrix KSF-Na⁺. The synthesis of solid dodecylamine saw the entry of a 2,12 mmolg⁻¹ of organic groups, and the matrix applied to the retention of copper ions (II) with values of 115.0, 80.06, 71.16 and 62.26 mg g⁻¹ at 303, 308, 313 and 318 K, respectively. For diamines (H₂N ((CH₂)_nNH₂) where n = 8, 9, 10 and 12) there was protonated by the set of characterizations the effectiveness of the reactions. The solid containing protonated dodecylamine (KSF-C12N⁺) was applied to the adsorption of the dye Remazol Brilliant Blue R 303, 313 and 323 K, other words, the adsorptive process followed the pseudo second order model. The maximum retention capacities were 27.28, 28.84 and 31.87 mg/g at temperatures of 303, 313 and 323 K, respectively, and the process is adjusted to the Langmuir model.

SUMÁRIO

1.0. Introdução.....	02
2.0. Revisão Bibliográfica.....	05
2.1. Argilominerais.....	05
2.1.1. Montmorillonita.....	07
2.2. Propriedades dos argilominerais.....	09
2.3. Modificação química dos argilominerais.....	13
2.3.1. Reações de intercalação.....	14
2.3.2. Reações de troca iônica.....	20
2.3.3. Reações de silanização.....	23
2.4. Adsorção em superfície.....	27
2.4.1. Isotermas de adsorção.....	29
2.4.2. Estudo cinético em processos adsortivos.....	32
2.5. Montmorillonita como adsorvente para íons metálicos.....	34
2.6. Montmorillonita como adsorvente para corantes aniônicos.....	36
3.0. Objetivos gerais e específicos.....	43
4.0. Procedimento experimental.....	46
4.1. Materiais e reagentes.....	46
4.2. Montmorillonita-KSF monoiônica.....	48
4.3. Determinação da capacidade de troca catiônica da montmorillonita-KSF sódica.....	48
4.4. Cloração da montmorillonita-KSF sódica com cloreto de tionila.....	49
4.4.1. Reações subseqüentes da KSF-Cl com as diaminas $H_2N(CH_2)_nNH_2$, $n = 2, 4$ e 6	50
4.5. Silanização da montmorillonita-KSF sódica.....	51
4.6. Reações da montmorillonita-KSF sódica com aminas de cadeia crescente ($H_2N(CH_2)_nNH_2$, $n=8, 9, 10$ e 12) e dodecilamina.....	52

4.6.1. Estudo de adsorção dos íons de cobre (Cu^{2+}).....	53
4.7. Reações da montmorillonita-KSF sódica com aminas protonadas de cadeia crescente ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n=8, 9, 10$ e 12) e dodecilamina.....	53
4.7.1. Estudo de adsorção do corante azul de remazol RN na KSF- C_{12}N^+ (Efeito do tempo de contato, temperatura, concentração e pH).....	54
4.8. Técnicas de caracterização.....	56
4.8.1. Difractometria de raios-X.....	56
4.8.2. Composição química.....	57
4.8.3. Análise elementar (CHN).....	57
4.8.4. Determinação de cloreto.....	57
4.8.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
4.8.6. Termogravimetria (TG).....	58
4.8.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	58
4.8.8. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	58
4.8.9. Medidas de adsorção de nitrogênio.....	59
4.8.10. Espectrofotometria de absorção atômica.....	59
5.0. Resultados e Discussão.....	61
5.1. Composição química.....	61
5.2. Medidas de adsorção de nitrogênio e capacidade de troca catiônica.....	61
5.3. Cloração da KSF- Na^+ com cloreto de tionila e suas reações subseqüentes com diaminas ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$) $n = 2, 4$ e 6	62

5.3.1. Análise elementar.....	62
5.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	65
5.3.3. Difrátogramas de raios-X.....	67
5.3.4. Análise termogravimétrica.....	70
5.4. Silanização da montmorillonita-KSF sódica com diferentes silanos.....	74
5.4.1. Análise elementar.....	74
5.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	74
5.4.3. Difrátogramas de raios-X.....	76
5.4.4. Análise termogravimétrica.....	78
5.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	81
5.4.6. Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹ Si e ¹³ C.....	82
5.5. Reações da KSF-Na ⁺ com diaminas de cadeia crescente H ₂ N(CH ₂) _n NH ₂ (n=8, 9, 10 e 12).....	85
5.5.1. Análise elementar.....	85
5.5.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	86
5.5.3. Difrátogramas de raios-X.....	87

5.5.4. Análise termogravimétrica.....	89
5.5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	91
5.6. Reação da KSF-Na ⁺ com 1-dodecilamina.....	91
5.6.1. Análise elementar.....	91
5.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	92
5.6.3. Difratoformas de raios-X.....	93
5.6.4. Análise termogravimétrica.....	93
5.6.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	95
5.6.6. Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	96
5.7. Adsorção de íons de cobre (II).....	96
5.8. Reações da KSF-Na ⁺ com diaminas protonadas de cadeia crescente.....	99
5.8.1. Análise elementar.....	99
5.8.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	99
5.8.3. Difratoformas de raios-X.....	101
5.8.4. Análise termogravimétrica.....	102
5.9. Reação da KSF-Na ⁺ com 1-dodecilamina protonada.....	104
5.9.1. Análise elementar.....	104
5.9.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	105
5.9.3. Difratoformas de raios-X.....	106
5.9.4. Análise termogravimétrica.....	107

5.9.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	108
5.10. Adsorção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N ⁺	109
5.10.1. Efeito do tempo.....	110
5.10.2. Efeito da temperatura.....	115
5.10.3. Efeito do pH.....	116
5.10.4. Efeito da concentração inicial do corante.....	117
6.0. Conclusões e sugestões futuras.....	122
7.0. Referências bibliográfica.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. a) tetraedro TO_4 e b) Camada tetraédrica. O_a e O_b referem-se aos átomos de oxigênio apical e basal, respectivamente.....	05
Figura 2.2. (a) Orientação O_{oct} (OH e O) dos cis-octaedros e trans-octaedros. (b) Localização dos sítios cis e trans das camadas octaédricas. O_a e O_b referem-se aos átomos de oxigênio apical e basal, respectivamente.....	06
Figura 2.3. Estrutura dos filossilicatos do tipo: (a) 1:1 e (b) 2:1.....	07
Figura 2.4. Estrutura da montmorillonita.....	08
Figura 2.5. Hidroxilas e siloxanos da superfície da caolinita.....	12
Figura 2.6. Modelo de intercalação da 1,10-fenantrolina na montmorillonita a diferentes pH. (a) pH = 3 e (b) pH = 8.....	16
Figura 2.7. Ilustração dos TH intercalados em MMT e a forma tridimensional TH.....	17
Figura 2.8. Conformação esquemática da intercalação ciprofloxacina na montmorillonita.....	17
Figura 2.9. Representação da esfoliação e modificação da caolinita-metóxi em Nanoscrolls pelas duas diferentes rotas.....	19
Figura 2.10. Ilustração da reação do nanohíbrido heteroestruturado.....	20
Figura 2.11. Representação esquemática de uma reação geral de troca iônica.....	21
Figura 2.12. Reação de troca iônica da Na^+ -Mt sobre PDHAB.....	23
Figura 2.13. Esquema de reação de silanização da montmorillonita com viniltriclorosilano.....	25
Figura 2.14. Preparação de PaAPTES e imobilização de HPW em PaAPTES.....	26
Figura 2.15. Os diferentes tipos de isotermas de adsorção.....	29

Figura 4.1. Representação da estrutura do corante azul de remazol RN.....	47
Figura 4.2. Esquema do sistema utilizado para reação de cloração....	49
Figura 4.3. Sistema utilizado para reação da KSF-Cl com as diaminas.....	50
Figura 4.4. Sistemas utilizados nas reações de silanização.....	52
Figura 4.5. Curva de calibração do corante azul de remazol RN.....	55
Figura 5.1. Esquema sugerido para reações de cloração e das subseqüentes com as diaminas.....	62
Figura 5.2. Espectros na região de infravermelho da KSF-Na ⁺ , KSF-Cl e dos sólidos clorados após reações com diaminas em meio aquoso.....	66
Figura 5.3. Espectros na região do infravermelho da KSF-Na ⁺ e dos sólidos clorados após reações com diaminas sem solvente.....	67
Figura 5.4. Difrátogramas de raios-X da KSF-Na ⁺ , KSF-Cl e dos sólidos após reações com diaminas em meio aquoso.....	68
Figura 5.5. Difrátogramas de raios-X da KSF-Na ⁺ , KSF-Cl e dos sólidos após reações com diaminas sem solvente.....	68
Figura 5.6. Curvas termogravimétricas da KSF-Na ⁺ , clorada e das suas formas modificadas organicamente em meio aquoso.....	71
Figura 5.7. Ilustração das curvas termogravimétricas da KSF-Na ⁺ , KSF-Cl e das suas formas modificadas organicamente sem solvente.....	72
Figura 5.8. Espectros de transmissão na região do infravermelho da KSF-Na ⁺ , KSF-N e KSF-NN.....	76
Figura 5.9. Representação do DRX da KSF-Na ⁺ , KSF-N e KSF-NN.....	77
Figura 5.10. Curvas termogravimétricas da KSF-Na ⁺ , KSF-N e KSF-NN.....	79

Figura 5.11. Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elementar para KSF-Na ⁺ e suas formas organicamente modificadas.....	81
Figura 5.12. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da a) KSF-Na ⁺ , b) KSF-N e c) KSF-NN.....	82
Figura 5.13. Estruturas das espécies químicas de silício em redes inorgânicas: Q ⁴ (I), Q ³ (II) e Q ² (III).....	83
Figura 5.14. Estruturas das espécies químicas do silício T: T ¹ (I), T ² (II) e T ³ (III) em que R e R' são radicais orgânicos.....	83
Figura 5.15. Espectros de RMN ²⁹ Si da KSF-Na ⁺ e sua forma silanizada KSF-NN.....	84
Figura 5.16. Espectro de RMN de ¹³ C da matriz KSF-NN.....	85
Figura 5.17. Espectros de infravermelho da KSF-Na ⁺ e dos híbridos.....	86
Figura 5.18. Difratoogramas da KSF-Na ⁺ e suas formas modificadas com diaminas de cadeia crescente.....	88
Figura 5.19. Curvas termogravimétricas da KSF-Na ⁺ e suas formas modificadas com diaminas de cadeia crescente.....	90
Figura 5.20. Microscopia eletrônica de varredura da a) KSF-Na ⁺ , b) KSF-C8, c) KSF-C9, d) KSF-C10 e e) KSF-C12.....	91
Figura 5.21. Espectros de infravermelho da KSF-Na ⁺ e KSF-C12N.....	92
Figura 5.22. Difratoogramas da KSF-Na ⁺ e KSF-C12N.....	93
Figura 5.23. Curvas de TG da KSF-Na ⁺ e KSF C12N.....	94
Figura 5.24. Curvas de DTG da KSF-Na ⁺ e KSF-C12N.....	94
Figura 5.25. Micrografias dos sólidos a) KSF-Na ⁺ e b) KSF-C12N.....	95
Figura 5.26. Espectro de RMN de ¹³ C da matriz KSF-C12N.....	96

Figura 5.27. Isotermas de adsorção de cobre (II) em solução aquosa, na superfície KSF-C12N para diferentes temperaturas.....	97
Figura 5.28. Linearização das isotermas de Langmuir do cobre (II) sobre a KSF-C12N a diferentes temperaturas.....	98
Figura 5.29. Espectros na região do IV da KSF-Na ⁺ e dos suportes modificados com aminas protonadas.....	100
Figura 5.30. Difractogramas de raios-X da KSF-Na ⁺ e das diaminas protonadas.....	101
Figura 5.31. Curvas termogravimétricas da KSF-Na ⁺ e das suas formas protonadas.....	103
Figura 5.32. Espectros de infravermelho da KSF-Na ⁺ e KSF-C12N ⁺	106
Figura 5.33. Difractogramas de raios-X da KSF-Na ⁺ e KSF-C12N ⁺	107
Figura 5.34. Curvas de TG/DTG da KSF-Na ⁺	108
Figura 5.35. Curvas de TG/DTG da KSF-C12N ⁺	108
Figura 5.36. Micrografias dos sólidos a) KSF-Na ⁺ e b) KSF-C12N ⁺ , respectivamente.....	109
Figura 5.37. Ilustração da estrutura do corante azul de remazol RN com destaque par aos grupos sulfônicos.....	109
Figura 5.38. Efeito do tempo de adsorção do azul de remazol RN na KSF-C12N ⁺ a diferentes temperaturas.....	110
Figura 5.39. Ensaio da KSF-Na ⁺ a) antes e b) depois do processo de adsorção.....	111
Figura 5.40. Ensaio da KSF-C12N ⁺ a) antes e b) depois do processo de adsorção.....	111

Figura 5.41 Modelo cinético da KSF-C12N ⁺ com o corante azul de remazol RN a diferentes temperaturas de pseudo primeira ordem.....	113
Figura 5.42. Modelo cinético da KSF-C12N ⁺ com o corante azul de remazol RN a diferentes temperaturas de pseudo segunda ordem.....	113
Figura 5.43. Cinética de difusão intrapartícula para o corante sobre a KSF-C12N ⁺ a temperatura de 303 K.....	114
Figura 5.44. Cinética de difusão intrapartícula para o corante sobre a KSF-C12N ⁺ a temperatura de 313 K.....	114
Figura 5.45. Cinética de difusão intrapartícula para o corante sobre a KSF-C12N ⁺ a temperatura de 323 K.....	115
Figura 5.46. Efeito do pH na adsorção do azul de remazol RN na KSF-C12N ⁺ na temperatura de 303 K.....	116
Figura 5.47. Isotermas de adsorção do azul de remazol RN em solução aquosa a diferentes temperaturas para KSF-C12N ⁺	118
Figura 5.48. Linearização das isotermas segundo o modelo de Langmuir na adsorção do corante sobre a KSF-C12N ⁺ a diferentes....	119
Figura 5.49. Linearização das isotermas segundo o modelo de Freundlich na adsorção do azul de remazol RN na KSF-C12N ⁺ a diferentes temperaturas.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Cargas dos átomos da superfície, obtidos por EEM.....	11
Tabela 2.2. Mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.....	28
Tabela 4.1. Relação das aminas utilizadas neste trabalho.....	47
Tabela 5.1. Composição química da montmorillonita-KSF.....	61
Tabela 5.2. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de moléculas imobilizadas (Nf), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica das matrizes precursora após as reações subseqüentes das diaminas.....	63
Tabela 5.3. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de moléculas imobilizadas (Nf), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica das matrizes cloradas após as reações subseqüentes das diaminas.....	63
Tabela 5.4. Absorções relativas atribuídas aos grupos presentes no esqueleto inorgânico da KSF.....	65
Tabela 5.5. Dados de amplitude, a largura a meia altura (FWHM), área analítica do pico 001 e cristalinidade relativa da KSF-Na ⁺ e suas formas modificadas quimicamente.....	69
Tabela 5.6. Dados derivados das curvas termogravimétricas da KSF-Na ⁺ , KSF-Cl e das suas formas modificadas organicamente.....	73
Tabela 5.7. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de grupos orgânicos ancorados (Nf), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica para as superfícies KSF-N e KSF-NN.....	74
Tabela 5.8. Parâmetros de cristalinidade da KSF-Na ⁺ e dos seus híbridos, no plano (001).....	78

Tabela 5.9. Percentual da decomposição térmica da KSF-Na ⁺ e dos seus híbridos.....	80
Tabela 5.10. Dados de análise elementar de C,H,N, quantidade de grupos orgânicos imobilizados Nf e razões C/N experimental e teórica das amostras modificadas com diaminas de cadeia crescente.....	85
Tabela 5.11. Absorções relativas dos suportes híbridos.....	87
Tabela 5.12. Parâmetros dos picos 001 da série de amostras derivadas das aminas de cadeia crescente.....	88
Tabela 5.13. Dados das curvas termogravimétricas KSF-Na ⁺ e das suas formas modificadas.....	90
Tabela 5.14. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de grupos orgânicos ancorados (Nf), razões C/N experimental e calculada para o sólido KSF-C12N.....	92
Tabela 5.15. Percentual de decomposição da KSF-Na ⁺ e KSF-C12N.....	95
Tabela 5.16. Resultados da adsorção de cobre (II) da KSF-C12N modificada a diferentes temperaturas e dados da aplicação da equação de Langmuir.....	98
Tabela 5.17. Percentagens (%) para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos nas superfícies modificadas obtidas através da análise elementar.....	99
Tabela 5.18. Absorções na região do IV para os sólidos modificados com diaminas protonadas.....	100
Tabela 5.19. Dados da cristalinidade das amostras KSF-Na ⁺ e das suas formas protonadas.....	102

Tabela 5.20. Percentuais de perdas de massa das amostras KSF-Na ⁺ e das protonadas.....	104
Tabela 5.21. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), quantidade de grupos orgânicos imobilizados (Nf) na KSF-C12N ⁺	105
Tabela 5.22. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N ⁺ a diferentes temperaturas.....	112
Tabela 5.23. Parâmetros termodinâmicos da KSF-C12N ⁺ adsorvida com corante azul de remazol RN.....	116
Tabela 5.24. Dados obtidos a partir da equação modificada de Langmuir e Freundlich na adsorção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N ⁺	120

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

KSF-Na ⁺	Montmorillonita-KSF sódica
KSF-Cl	Montmorillonita clorada
1KSF-C2	Montmorillonita-KSF sódica com 1,2-diaminoetano
1KSF-C4	Montmorillonita-KSF sódica com 1,4-diaminobutano
1KSF-C6	Montmorillonita-KSF sódica com 1,6- diaminohexano
2KSF-C2	Montmorillonita-KSF sódica com 1,2-diaminoetano
2KSF-C6	Montmorillonita-KSF sódica com 1,4-diaminobutano
2KSF-C6	Montmorillonita-KSF sódica com 1,6- diaminohexano
1KSF-CCl2	Montmorillonita clorada com 1,2-diaminoetano
1KSF-CCl4	Montmorillonita clorada com 1,4-diaminobutano
1KSF-CCl6	Montmorillonita clorada com 1,6- diaminohexano
2KSF-CCl2	Montmorillonita clorada com 1,2-diaminoetano
2KSF-CCl4	Montmorillonita clorada com 1,4-diaminobutano
2KSF-CCl6	Montmorillonita clorada com 1,6- diaminohexano
KSF-N	Montmorillonita-KSF sódica com aminopropil
KSF-NN	Montmorillonita-KSF sódica com propiletilenodiamino
KSF-C8	Montmorillonita-KSF sódica com 1,8-diaminoctano
KSF-C9	Montmorillonita-KSF sódica com 1,9-diaminononano
KSF-C10	Montmorillonita-KSF sódica com 1,10-diaminodecano
KSF-C12	Montmorillonita-KSF sódica com 1,12- diaminododecano
KSF-C12N	Montmorillonita-KSF sódica com 1-dodecilamina
KSF-C8 ⁺	Montmorillonita-KSF sódica com 1,8-diaminoctano protonada
KSF-C9 ⁺	Montmorillonita-KSF sódica com 1,9-diaminononano protonada
KSF-C10 ⁺	Montmorillonita-KSF sódica com 1,10-diaminodecano protonada

KSF-C12 ⁺	Montmorillonita-KSF sódica com 1,12- diaminododecano protonada
KSF-C12N ⁺	Montmorillonita-KSF sódica com 1-dodecilamina protonada
CTC	Capacidade de troca catiônica
O _a	Átomos de oxigênio apical
O _b	Átomos de oxigênio basal
T	Representa um cátion em coordenação tetraédrica
O _{oct}	Folha octaédrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de raios-X
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
RMN- ²⁹ Si	Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
CHN	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
BET	Área superficial
CR	Cristalinidade relativa
I	Intensidade do pico analisado no DRX
I ₀	Intensidade mínima do suporte no DRX
I ₁₀₀	Intensidade máxima do suporte no DRX
FWHM	Largura a meia altura
N _s	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama
b	Constante da Equação de Langmuir
R ²	Coeficiente de correlação
χ ²	Teste Qui-quadrado
ΔH°	Variação da Entalpia em condições padrão
ΔS°	Variação da Entropia em condições padrão
ΔG°	Variação da Energia Livre de Gibbs
K _f	Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich

$1/n$	Intensidade de adsorção ou heterogeneidade do modelo de Freundlich
q_e	Quantidade do corante adsorvido no equilíbrio
q_t	Quantidade do corante adsorvido no tempo,
k_1	Constante de velocidade para o processo de pseudo primeira ordem
k_2	Constante de velocidade para o processo de pseudo segunda ordem
k_{id}	Constante de difusão intrapartícula
C_i	Concentração corante e do metal antes da adsorção
C_e	Concentração remanescente em solução do adsorbato
q	Quantidade adsorvida no equilíbrio pelo sólido

Capítulo I

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

Os argilominerais são silicatos que, devido às suas propriedades únicas, como estrutura lamelar ou fibrosa, capacidade de troca iônica, variabilidade na composição química e na carga elétrica das partículas, entre outras, apresentam comportamentos físico-químicos especiais que determinam suas propriedades superficiais e, portanto, suas interações com substâncias orgânicas e inorgânicas. Uma das características mais marcantes dessas interações é a adsorção de moléculas de diferentes funcionalidades que ocorrem não somente na superfície externa, mas também, na maioria dos casos, na região interlamelar do argilomineral. Além disso, tais interações envolvem uma grande variedade de mecanismos de ligação e de energias, resultando em materiais híbridos orgânicos-inorgânico de estabilidade variável [RUIZ-HITZKY, 2004].

O desenvolvimento dos materiais híbridos é um campo da pesquisa que vem apresentando um aumento considerável nos últimos anos, devido principalmente ao fato de combinar o conhecimento tradicional com as novas abordagens e as modernas tecnologias. O progresso dos materiais híbridos tem como objetivo atender à crescente demanda por novos sólidos multifuncionais com variadas aplicações, tais como adsorção [SÁNCHEZ et al, 2010 CHITRAKAR, et al, 2011, OUBAGARANADIN, 2010], catálise [BERENDS et al, 2010, MOHAMMADPOOR-BALTORK et al, 2010], suportes para espécies biológicas [PAROLO et al, 2010], fertilizantes, [REZENDE, 2011], cosméticos, sensores, [TEIXEIRA-NETO, 2009], entre outras.

Entre os diversos tipos de argilominerais, as esmectitas têm sido uma das mais utilizadas na preparação de materiais híbridos com destaque especial para a montmorillonita devido à sua natureza estrutural expansível que permite uma série de modificações superficiais.

Nesta direção, o presente estudo visa à obtenção de materiais resultantes da interação de compostos orgânicos, como aminas e silanos com a montmorillonita, visando aplicações adsorptivas na remoção de cobre (II) e do corante têxtil azul de remazol RN em solução aquosa. Este enfoque tem relevância ambiental devido à importância na qualidade das águas.

No caso dos corantes, a descarga de efluentes que os contém em fluxos naturais é um problema ambiental devido as suas consequências para a qualidade da água. Estes compostos não mudam apenas a natureza estética do ambiente, mas também podem apresentar uma certa toxicidade para a vida aquática e da cadeia alimentar, afetando a penetração da radiação solar, portanto, a atividade fotossintética [ÖZCAN et al, 2007, SENER, 2008], podendo ser cancerígenos e mutagênicos [JOSEPH et al, 2009, MOUZDAHIR et al, 2010, GIL et al, 2011, AHMAD e ALROZI, 2010].

Da mesma forma, a poluição causada por metais pesados em corpos aquáticos traz malefícios à saúde do homem, animais e plantas. Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a acumular em organismos vivos, muitos são conhecidos por serem tóxicos e carcinogênicos. O cobre funciona essencialmente no metabolismo animal. Mas a ingestão excessiva do cobre pode trazer preocupações graves toxicológicas, tais como vômitos, câibras, convulsões ou até mesmo a morte [FU E WANG, 2011].

Portanto, o tratamento dos efluentes antes de sua descarga em águas receptoras é uma necessidade [AI et al, 2011, ZERMANE et al, 2010], sendo a adsorção ainda um dos tratamentos em evidência.

Nesta direção o trabalho aqui apresentado espera contribuir no sentido de desenvolver novos materiais derivados de argilominerais, que possam atuar como adsorventes mais seletivos e de bom desempenho comparados aos que estão descrito na literatura.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilominerais

Os silicatos lamelares hidratados de magnésio, ferro ou de alumínio, constituem os argilominerais, e estão dentro da classe dos filossilicatos. A estrutura destes sólidos é constituída por folhas tetraédricas e octaédricas que se ligam de forma definida. Cada tetraedro consiste de um cátion (T), coordenado a quatro átomos de oxigênio e ligados à tetraedros adjacentes através do compartilhamento de três vértices (os átomos de oxigênio basal, O_b), Figura 2.1a. Este arranjo forma uma infinita camada bidimensional hexagonal como mostrado no diagrama esquemático da Figura 2.1b [BRIGATTI et al, 2006].

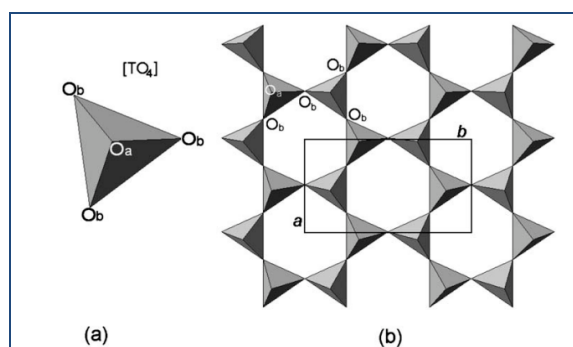


Figura 2.5. a) tetraedro TO_4 e b) Camada tetraédrica, O_a e O_b referem-se aos átomos de oxigênio apical e basal, respectivamente [BRIGATTI et al, 2006].

Outro elemento estrutural consiste de uma folha octaédrica (O_{oct}), em que um cátion está coordenado à seis átomos de oxigênio, na qual a união entre cada octaedro é formada através da participação dos octaedros vizinhos individuais que são ligados lateralmente pelo compartilhamento as arestas octaédricas. Os octaedros mostram duas diferentes topologias

relacionadas com a posição das hidroxilas (OH), ou seja, a orientação cis e trans, respectivamente, como ilustrado nas Figuras 2.2a e 2.2b.

As extremidades livres das camadas tetraédricas (átomos de oxigênio apicais, O_a) são conectados às folhas tetraédricas e octaédricas, as quais constituem um plano comum posicionados ânions (OH e O^-) nas camadas octaédricas O_{oct} (OH e O) [BRIGATTI et al, 2006].

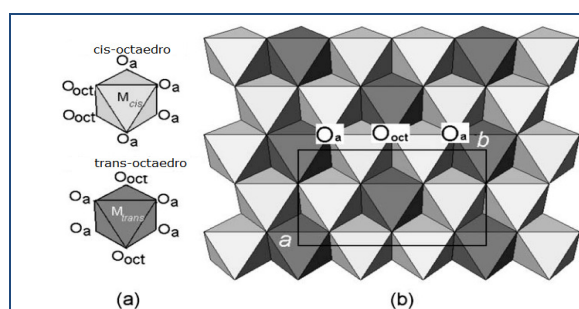


Figura 6.2. (a) Orientação O_{oct} (OH e O) dos cis-octaedros e trans-octaedros. (b) Localização dos sítios cis e trans das camadas octaédricas. O_a e O_b referem-se aos átomos de oxigênio apical e basal, respectivamente [BRIGATTI et al, 2006].

Nas camadas tetraédricas, os cátions mais comuns são Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , enquanto que nas folhas octaédricas são geralmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . No entanto, outros cátions de tamanho médio tal como Li^+ , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} também ocorrem em outras espécies de argilominerais [BRIGATTI et al, 2006]. A ligação entre as folhas cristalinas octaédricas e tetraédricas é feita quando cada tetraedro Si-O na folha tetraédrica compartilha um oxigênio apical com um octaedro Al-O/OH da folha octaédrica, na estrutura cristalina do argilomineral. As ligações químicas entre os átomos, dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes, e do tipo covalente. Ao contrário, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica [TEIXEIRA-NETO et al, 2009].

Cada uma dessas camadas poderá unir-se uma a outra, como, por exemplo, unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando em sentido oposto em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1. Outro arranjo comum poderá ser obtido pela união de duas camadas tetraédricas com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1, como são observados nas Figuras 2.3a e 2.3b, respectivamente. [BRIGATTI et al, 2006, TEIXEIRA-NETO et al, 2009].

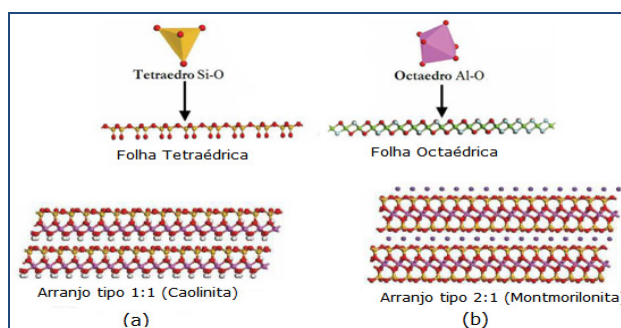


Figura 2.7. Estrutura dos filossilicatos do tipo: (a) 1:1 e (b) 2:1.

Tendo em vista a grande variedade de estruturas dos filossilicatos, aqui será detalhado apenas a da montmorillonita por ser o objeto de estudo deste trabalho.

2.1.1. Montmorillonita

A montmorillonita é um dos minerais argilosos mais abundantes e investigados. Ela foi encontrada, primeiramente em Montmorillon na França em 1874 [WYPYCH et al, 2004]. Este argilomineral faz parte da família das esmectitas que são dioctaédricas [VOLZONE et al, 2007] sendo um filossilicato de alumínio do tipo 2:1 com estrutura lamelar apresentando duas

camadas tetraédricas e uma camada octaédrica central, ambas contínuas, representada mais detalhadamente na Figura 2.4.

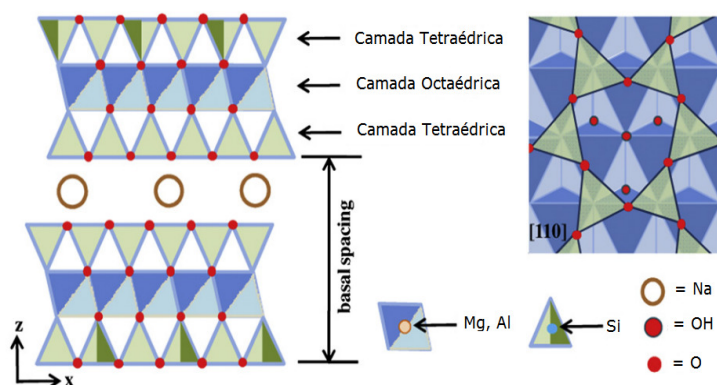


Figura 2.8. Estrutura da montmorillonita [Adaptada PEROTTI et al, 2011].

A montmorillonita possui deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada pelas substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas e do espaço interlamelar. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos e do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} [TEIXEIRA-NETO et al, 2009].

Uma das características da montmorillonita é a sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) que varia na faixa de 80-150 meq/100g [GRIM, 1953]. Na troca iônica, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros presentes na interface sólido/líquido sem que isso modifique a estrutura cristalina do argilomineral. A CTC é uma propriedade importante dos minerais argilosos, pois pela troca de cátions pode-se modificá-los quimicamente alterando diretamente suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares

causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar dos argilominerais, em especial da montmorillonita, e seu conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares [TEIXEIRA-NETO et al, 2009].

2.2. Propriedades dos argilominerais

As propriedades das superfícies dos minerais argilosos depende de muitos fatores incluindo a composição química, a natureza dos átomos da superfície (principalmente oxigênio e hidrogênio), a expansão, defeito dos sítios, carga lamelar, cátions trocáveis, entre outros.

Os átomos da superfície basal do argilomineral do tipo 2:1 são átomos de oxigênio ligados aos Si dos tetraedros. Para os minerais argilosos da família 1:1, a superfície é constituída pelo mesmo tipo de oxigênio da camada ligada aos átomos de Si e pelos grupos Al-OH do octaedro (caolinita) e dos Mg octaedros (serpentina) sobre os Al ou Mg das bordas das lamelas. Estes átomos basais da superfície de oxigênio e de hidrogênio são quimicamente semelhantes, mas são cristalograficamente diferentes [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

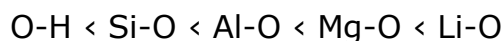
Existem dois tipos de cargas que podem ser diferenciadas nos argilominerais: uma carga permanente resultante da substituição isomórfica dos cátions de maior valência pelos cátions de menor valência na estrutura do mineral argiloso. Os exemplos mais comuns são de Al^{3+} por Si^{4+} nas folhas tetraédricas e Mg^{2+} por Al^{3+} nas folhas octaédricas. Quando os íons de Al^{3+} substituem os íons de Si^{4+} nas folhas tetraédricas, ocorrem distorções locais devido à diferença dos comprimentos de ligação do Si-O e do Al-O cujos valores são 0,162 e 0,177 nm, respectivamente.

Enquanto que a carga variável é resultante da dissociação e / ou associação de prótons por grupos hidroxilas nas superfícies [JOZEFACIUK, 2002]. A

prevalência de carga permanente expostas nos planos basais das partículas é uma característica comum da maioria dos argilominerais.

Tanto os números absolutos ou relativos dos sítios de carga variável e permanente mudam entre os minerais. A carga superficial dos minerais argilosos influencia a sua microestrutura, o tamponamento e a troca de íons. Ainda, as mudanças nos pH podem alterar a carga do argilomineral via adsorção ou dessorção de cátions não trocáveis [SCHOONHEYDT, et al, 2006] .

As informações químicas estruturais mais importantes sobre os oxigênios da superfície pode ser obtida a partir das considerações simples da eletronegatividade de Pauling dos átomos da célula unitária apresentando a seguinte ordem [SCHOONHEYDT, et al, 2006].



Como consequência, a carga sobre o oxigênio aumenta na mesma ordem (Si < Al < Mg < Li), embora estas considerações sejam simplificadas, porque elas não levam em conta a estrutura, a coordenação dos cátions e a composição química dos argilominerais, que fornecem as diferenças qualitativas entre os cátions estruturais [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Uma atenção especial deve ser dada aos átomos oxigênio e hidrogênio da superfície. Quando se compara as cargas dos átomos calculados pelo o método semi-empírico de equalização da eletronegatividade (EEM), a carga sobre os átomos de hidrogênio da superfície da caolinita é maior do que os átomos de hidrogênio no interior da sua estrutura. Enquanto a carga sobre os átomos de oxigênio em contato com os cátions de troca é maior do que na ausência da troca catiônica, ou seja, os cátions polarizam os átomos de oxigênio, na qual estão em contato, como ilustrado na Tabela 2.1 [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Tabela 2.3. Cargas dos átomos da superfície, obtidos por EEM [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Estrutura	Átomos	Carga
Caolinita	H (interno)	0, 152
	H (superfície)	0, 219
Montmorillonita	O (ausência do cátion)	0, 522 a 0, 741
	O (K ⁺)	0, 800 a 0, 867

Apresentando uma superfície com caráter covalente considerável e hidrofóbica. Hidrofilicidade é introduzida por substituição isomórfica induzindo a presença de cátions trocáveis, que são hidrófilos e que polarizam a superfície dos átomos de oxigênio. Hidrofilicidade também pode surgir a partir da presença de grupos hidroxilas na superfície tal como ocorre na caolinita e na montmorillonita [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Os átomos de oxigênio na superfície externa do siloxano são relativamente fracos doadores de elétrons (bases de Lewis) e não são capazes de ter fortes interações com as moléculas de água. Os argilominerais em que a superfície é dominada por siloxano neutro (por exemplo, talco e pirofilita) são hidrofóbicos. Estas superfícies são apolares e não são capazes de formar ligações de hidrogênio com moléculas de água. Recentes estudos teóricos mostram que a superfície do siloxano neutro interage fracamente com as moléculas de água [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Muitas das propriedades físico-químicas da superfície dos filossilicatos do tipo 2:1 são influenciadas pela extensão e localização da substituição isomórfica na estrutura do argilomineral. Quando a substituição ocorre na folha octaédrica, a carga negativa é mais deslocalizada e apresenta um maior caráter de base de Lewis na superfície do siloxano [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Dependendo do grau de substituição isomórfica, estes sítios de cargas negativas estão separados por distâncias que variam de 0,7 a 2 nm sobre a

superfície basal. As cargas negativas que resultam da substituição isomórfica é equilibrada pela presença de cátions trocáveis, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ . A natureza química dos cátions trocáveis, como o raio iônico, energia de hidratação e a constante de hidrólise determinam muitas propriedades físico-químicas dos argilominerais. Uma característica comum a estes cátions é que todos eles têm entalpia hidratação alta, com valores que variam de 300 - 1500 kJmol^{-1} . Como resultado, esses cátions são capazes de adquirir uma reserva de hidratação tanto parcial ou completa, cujo efeito é dar um caráter global hidrofílico ao mineral argiloso [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Outro tipo de superfície que possuem os argilominerais são as superfícies hidroxiladas. No caso da caolinita, as duas superfícies com (hidroxilas e siloxanos) têm estruturas muito diferentes e química de superfície correspondente como ilustrado na Figura 2.5. Isto foi demonstrado recentemente em um estudo da dinâmica molecular ab initio da interação da água com os dois tipos de superfícies. Ao contrário da superfície do siloxano, que interage muito fracamente com moléculas de água interfacial, a superfície hidroxilada interage fortemente com as moléculas de água [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

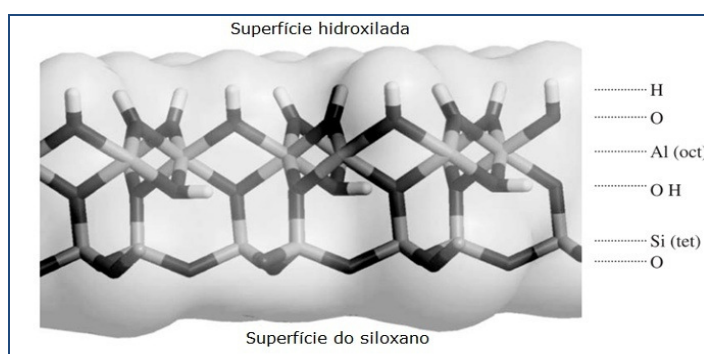


Figura 2.5. Hidroxilas e siloxanos da superfície da caolinita [Adaptada SCHOONHEYDT, et al, 2006].

Grupos hidroxilas localizados nas bordas intermediárias são chamados de grupos OH terminais. Esses grupos OH são sub coordenados e pode transportar uma carga positiva ou negativa, dependendo do tipo de íon metálico e do pH da solução aquosa.

Desde os primeiros estudos de infravermelho sobre as interações de água-argilomineral por Buswell et al, (1937), a água tem sido usada para estudar a relação com o argilomineral. As propriedades químicas e físicas dos minerais argilosos são integralmente ligadas a algum aspecto de como a água interage com a superfície do argilomineral. Os exemplos incluem, essencialmente, todas as reações de troca catiônica, de adsorção e de catálise. De fato, muitas das características interessantes das interações água-argilomineral são observáveis no nível macroscópico, incluindo as propriedades como contração, intumescimento, adsorção de água, plasticidade e catálise [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

As esmectitas, por exemplo, têm características de adsorver moléculas de água extras. Mooney et al, (1952a, 1952b) foram os primeiros autores a mostrar que elas eram capazes de adsorver até a metade da sua massa em água e que o comportamento de sorção de água é fortemente dependente da natureza do cátion trocável. A presença de cátions hidratados, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , na região interlamelar das esmectitas transmite um caráter global hidrofílico [SCHOONHEYDT, et al, 2006].

2.3. Modificação química dos argilominerais

A presença de grupos silanóis na superfície dos argilominerais permite sua modificação química, no sentido de produzir novos materiais com aplicações tecnológicas diversas como citadas anteriormente. Os principais

tipos de modificação química relacionadas à este trabalho serão descritos subsequentemente.

2.3.1. Reações de intercalação

O processo de intercalação refere-se à inserção reversível de espécies químicas entre as camadas dos sólidos lamelares. No caso de argilominerais, a intercalação de moléculas orgânicas em argilominerais teve início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios-X em 1913 [PAIVA et al, 2008]. Este tipo de reação é um modo de produzir híbridos inorgânico-orgânicos com estruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede [KHAORAPAPONG, 2010, ONTAM et al, 2011].

A inserção de moléculas orgânicas entre as lamelas do sólido faz com que ocorra expansão entre o plano d(001) do argilomineral, conseqüentemente mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, e com isso, tem atraído um interesse crescente em uma grande variedade de estudos científicos e industriais [PAIVA et al, 2008].

Uma ampla diversidade de reações caracteriza o comportamento dos minerais argilosos do tipo 2:1. As moléculas de água no espaço interlamelar das esmectitas podem ser deslocadas por moléculas orgânicas polares e ligantes orgânicos neutros, formando complexos com determinados cátions intercalados. Os cátions intercalados podem ser trocados por diversos tipos de cátions orgânicos. Íons alquilamônio, em aplicações industriais, principalmente os íons alquilamônio quaternários, têm sido amplamente utilizados na modificação das bentonitas. Outro grupo importante de compostos orgânicos são os corantes catiônicos e aniônicos. A interação dos argilominerais com diferentes tipos de polímeros, incluindo polipeptídeos e

proteínas, vem sendo intensamente estudada há várias décadas e, recentemente, tem sido revista [LAGALY et al, 2006].

As reações de organofuncionalização são utilizadas para modificar o caráter da superfície dos argilominerais e o comportamento coloidal das dispersões dos minerais argilosos em aplicações industriais. Os derivados orgânicos são adsorventes adequados e úteis no controle da poluição. As interações argilomineral/corante, formação de filmes, híbridos e nanocompósitos poliméricos de argilominerais são considerados estado da arte na ciência dos materiais [LAGALY et al, 2006].

A adsorção de moléculas neutras em esmectitas é conduzida por diferentes interações químicas: ligações de hidrogênio, interação íon-dipolo, ligações covalentes, reações ácido-base, transferência de carga e forças de Van der Waals. Moléculas polares como álcoois, aminas, amidas, cetonas, aldeídos, nitrilas são intercaladas no espaço interlamelar da esmectita. Compostos convidados podem ser intercalados nos estados líquido, sólido e vapor. Quando intercalados a partir de soluções, as moléculas dos solventes são geralmente co-adsorvidas no espaço interlamelar [LAGALY et al, 2006].

Algumas moléculas grandes não são diretamente intercaladas, mas podem ser introduzidas pela expansão gradual do espaço interlamelar (processo auto-abertura). Por exemplo, a montmorillonita- Ca^{2+} foi intercalada com etanol sendo usada como material de partida para reação posterior com butanol e hexanol. O complexo hexanol foi então usado como base para intercalar alcóois de cadeia mais longa. Os ácidos graxos de até 18 átomos de carbono foram intercalados na montmorillonita- Ca^{2+} a partir do hexanol ou octanol intercalado [LAGALY et al, 2006].

A disposição e orientação das moléculas intercaladas dependem não só do tipo de ligação (interações não direcionada para os íons-dipolo, dirigida a todos os tipos de ligações de coordenação), mas do poder de polarização, ou seja, o tamanho e carga dos cátions, das propriedades das moléculas

hóspedes, mas também sobre as tendências de associação das moléculas hóspedes e das suas interações de Van der Waals com a camada de silício. A estrutura dos compostos de intercalação geralmente é obtida por considerar o tamanho e a forma das moléculas hóspedes e o espaçamento basal [LAGALY et al, 2006].

Em um estudo recente, foi utilizado um organo-argilomineral obtido pela intercalação de 1,10-fenantrolina (OP) em montmorillonita (MMT) sendo aplicado como sensor eletroquímico para a detecção de chumbo, como mostrado na Figura 2.6. A intercalação foi preparada a partir de uma solução aquosa 1/1 de água-etanol em diferentes valores de pH 3, 5 e 8 [BOUWE et al, 2011].

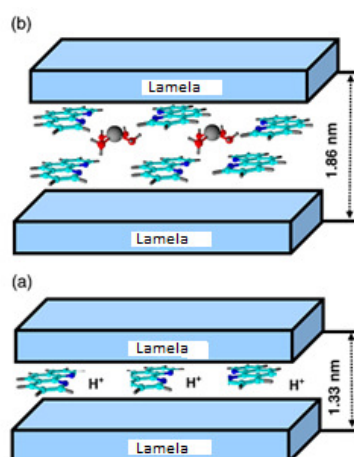


Figura 2.6. Modelo de intercalação da 1,10-fenantrolina na montmorillonita a diferentes pH. (a) pH = 3 e (b) pH = 8 [Adaptada BOUWE et al, 2011].

A adsorção de cloridrato de tramadol (TH) na montmorillonita (MMT) foi investigada, para obter um sistema de liberação controlada de fármacos. O composto TH foi intercalado na MMT com orientação vertical dando um espaçamento basal de 1,99 nm [CHEN et al, 2010], como ilustrado na Figura 2.7.

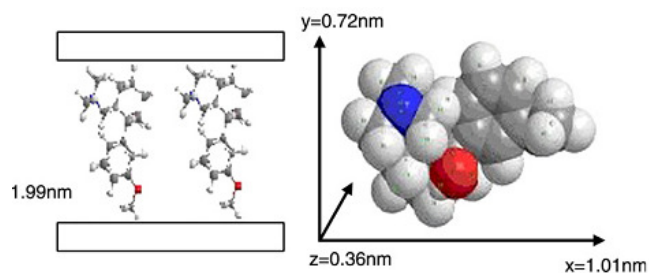


Figura 2.7. Ilustração dos TH intercalados em MMT e a forma tridimensional TH [CHEN et al, 2010].

A série ofloxacina / montmorillonita / quitosana (OFL / MMT / CTS) foi preparada pela intercalação e reticulação iônica com tripolifosfato de sódio (TPP). A formação dos nanocompósitos intercalados foi confirmada pela difração de raios-X, mostrando um bom potencial para o uso de transportadores de drogas para a liberação contínua de fármacos [HUA et al, 2010]. Este estudo determinou as propriedades de adsorção e mecanismos de interação entre o antibiótico ciprofloxacina e a montmorillonita (Saz-1). A adsorção da ciprofloxacina expandiu o espaçamento basal (d001) da montmorillonita de 15,04 para 17,23 Å, confirmando a intercalação através da difratometria de raios-X conforme ilustra a Figura 2.8 [WANG et al, 2010].

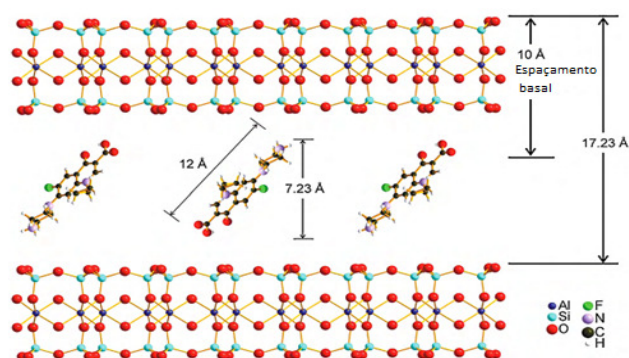


Figura 2.8. Conformação esquemática da intercalação ciprofloxacina na montmorillonita [Adaptada WANG et al, 2010].

Em outro estudo recente, a montmorillonita modificada com alquilamônios de cadeia longas mostrou a coesão entre as camadas dos aluminossilicatos organicamente modificadas criando uma barreira para a esfoliação nas matrizes poliméricas e podendo ser termodinamicamente descrito pela energia de clivagem [FU e HEINZ, 2010].

A proteína fibroína de seda (SF) de natureza catiônica interagiu fortemente com a superfície da montmorillonita (MMT), formando o nanocompósito MMT-SF de boa qualidade, que foram confirmados pela difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão [DANG et al, 2010].

Em outro estudo, a interação e a adsorção da ciprofloxacina (CIP) na montmorillonita sódica (MMT) foi avaliada em ensaios de batelada e caracterizados por análises de IV e DRX, onde os difratogramas de raios-X mostraram que o espaço interlamelar da montmorillonita sódica foi de 12,5 Å, enquanto que o espaçamento basal para as modificadas aumentaram para 13,8, 16,4, 18,3, 20,2, e 20,8 Å, após adsorção (CIP) nas diferentes concentrações de 100, 200, 300, 360 e 380 mg/g, confirmando o processo de intercalação [WU et al, 2010].

A caolinita na forma de nanotubos multilamelares foi preparada por duas rotas diferentes. A primeira em que a expansão com o solvente e a intercalação das espécies convidadas ocorrem ao mesmo tempo. Já a formação de nanotubos ocorrem separadamente por duas fases, o processo de expansão e de intercalação. A estrutura tubular foi mantida após o tratamento térmico de 600 °C formando aluminossilicatos porosos com estruturas amorfas como podemos observar na Figura 2.9 [KURODA et al, 2011].

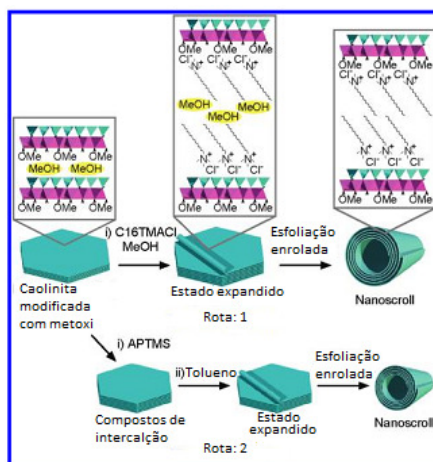


Figura 2.9. Representação da esfoliação e modificação da caolinita-metóxi em Nanoscrolls pelas duas diferentes rotas [Adaptada KURODA et al, 2011].

A imobilização de seleneto de cádmio na montmorillonita organicamente modificada foi investigada pela reação das nanopartículas de cádmio. A intercalação das nanopartículas foi indicado pela expansão no espaço interlamelar e observações espectroscópicas [ONTAM et al, 2011].

Uma recente investigação relata um estudo comparativo da intercalação rápida de policarbazole (PCZ) na montmorillonita (MMT) utilizando o método de síntese mecano-química e de microondas onde as reações foram caracterizadas por DRX, IV, CHN, MET [RIAZ e ASHRAF, 2011].

Os surfactantes catiônicos polidialildimetilamônio (PDADMA) e cetiltrimetilamônio (CTMA) foram aplicados simultaneamente na intercalação da montmorillonita, com o objetivo de sintetizar novo organo-montmorillonita com uma capacidade de adsorção elevada para poluentes orgânicos [ZHU et al, 2011].

Em outro trabalho verificou-se que a intercalação e deposição de nanopartículas de óxidos mistos de $\text{MgO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ expandiu o espaçamento basal da montmorillonita, e os cristais dos nanohíbridos estavam reunidos

para formar um composto heteroestruturados, como ilustrado na Figura 2.10 [DOU et al, 2011].

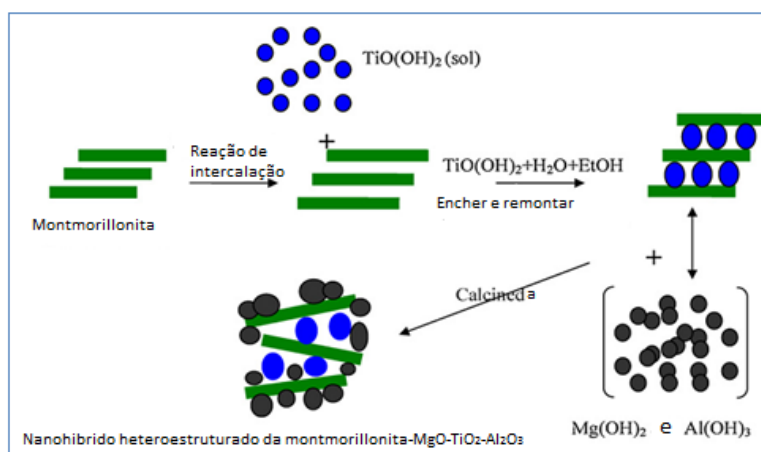


Figura 2.10. Ilustração da reação do nanohíbrido heteroestruturado [Adaptada DOU et al, 2011].

2.3.2. Reações de troca iônica

Os pesquisadores Thompson (1850), Way (1852), Johnson (1859) e van Bemmelen (1888) foram os pioneiros no estudo de troca de cátions em solos. O aumento no interesse sobre a eficiência do fertilizante ou mobilidade de contaminantes no meio ambiente contribuiu para o aumento de publicações sobre troca catiônica em solos, particularmente para os argilominerais. De fato, a habilidade das partículas coloidais dos minerais argilosos para reter e trocar de carga positiva tem uma influência dominante sobre a mobilidade das espécies químicas catiônicas, como exemplo os íons de K^+ dos fertilizantes e íons de metais pesados nos argilominerais [BERGAYA et al, 2006].

A troca iônica é basicamente um processo reacional reversível em que um íon em solução é trocado por um íon de forma semelhantemente carregada e ligada a uma partícula sólida, como pode observar no esquema geral para uma reação de troca iônica na Figura 2.11.

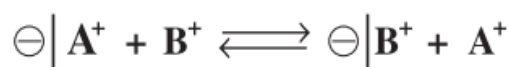
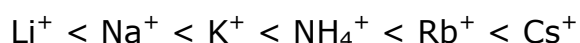


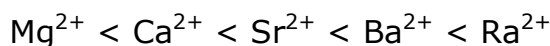
Figura 2.11. Representação esquemática de uma reação geral de troca iônica [BERGAYA et al, 2006].

A troca iônica juntamente com adsorção apresenta características comuns, devido a sua aplicação em bateladas e processos de leito fixo. Elas podem ser agrupadas como processo de sorção com intuito de ter um tratamento unificado na elevação da qualidade da água, o tratamento do amolecimento da água potável, ou seja, na remoção de cálcio, magnésio e outros cátions polivalentes, em troca com o sódio.

De modo geral, pode-se afirmar que a troca iônica seguirá a série liotrópicas, isto para os cátions de mesma carga quanto maior a massa molecular de um íon, mais firme será realizada a troca. Portanto, as reações de troca de íons monovalentes seguirá a série [HAUSER, 1945]:



e para íons multivalentes a série:



Além da valência e da hidratação, o tamanho do íon na reação de troca também é importante, porque é difícil de substituir íons que têm um diâmetro aparente de pelo menos 2,64 Å, que é o diâmetro do círculo na rede hexagonal dos átomos de oxigênio, da folha tetraédrica. Daí se pode ver imediatamente por que até mesmo o íon de potássio anidro com um diâmetro aparente de 2,66 Å é tão difícil de substituir, e porque

argilominerais como mica e illita não são facilmente afetados pela água. O tamanho do íon hidratado trocado, é claro, de importância em relação à espessura da camada formada, o que também irá controlar a troca no equilíbrio [HAUSER, 1945].

A literatura mostra muitos trabalhos de reações de troca iônica com minerais argilosos com diversas finalidades. Por exemplo na adsorção de bário na montmorillonita e na clinoptilolita trocada com íons de cálcio. A cinética de adsorção dos íons de Ba^{2+} foram de pseudo segunda ordem e ajustados aos modelos de Langmuir [CHÁVEZ et al, 2010].

Montmorillonita-Ca modificada com ácido húmico foi preparada, de modo a adsorver íons de cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e cromo (Cr^{3+}). Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX e IV [WU et al, 2011].

Montmorillonita intercalada com difosfônio foi preparada através da troca iônica usando para, meta e orto-bis (trifenil fosfônio de metileno)-benzeno-dicloreto (p-, m- e o-TPhPMB) em quantidades que não excederam a capacidade de troca catiônica. Os testes de adsorção foram aplicados aos corantes Telon (vermelho, azul e laranja) revelando um aumento significativo da capacidade máxima de adsorção após a troca iônica [MAKHOUKHI et al, 2010].

Em outro trabalho, as montmorillonitas modificadas foram sintetizadas pela troca iônica dos surfactantes catiônicos contendo cadeias individuais, duplas e triplas dos íons alquilamônios de sódio em uma suspensão aquosa da montmorillonita-Na [LIU et al, 2008].

A montmorillonita poli/sulfonada com (bifenil éter sulfona)/politetrafluoroetileno, foi preparada para células de combustíveis. As propriedades de troca iônica, adsorção de água, expansão, condutividade de prótons e resistência mecânica das membranas compostas foram investigadas [XING et al, 2011].

Os efeitos antibacterianos dos metais pesados de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ag^0 e da cetilpiridina trocados na montmorillonita foram testados em *Pseudomonas aeruginosa* e *Stafilococcus aureus* que são altamente resistentes a antibióticos e causam infecções graves em pacientes hospitalizados [ÖZDEMİR et al, 2010].

Em outro trabalho, foi sintetizado e caracterizado o (PDHAB) através do 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspירו[5,5]-undecano-3,9-dioxido-dissubstituído acetamida N,N-dimetil-N-hexadecil brometo de amônio (PDHAB) contendo fósforo-nitrogênio na sua estrutura. Como um novo retardante de chama, montmorillonita (Mt) modificada por PDHAB (PDHAB-Mt), foi preparada por troca iônica na montmorillonita sódica (Na^+ -Mt) com PDHAB, como apresentado na Figura 2.12 [HUANG et al, 2010].

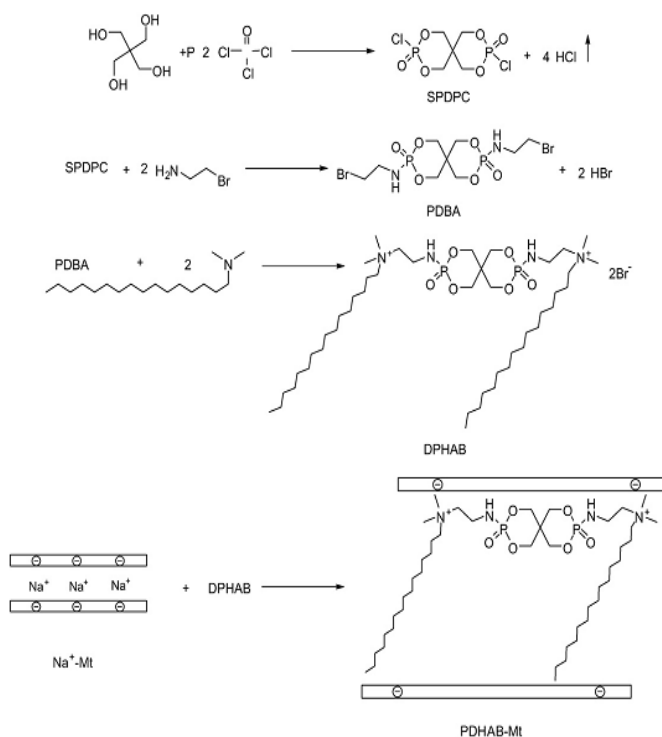


Figura 2.12. Reação de troca iônica da Na^+ -Mt com PDHAB [HUANG et al, 2010].

2.3.3. Reações de silanização

As reações de silanização consistem em uma rota para a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A reação de silanização consiste em utilizar um agente sililante direcionando a imobilização no suporte, em que nova superfície recebe o nome de organofuncionalizada [LEYDEN e COLLINS, 1980].

Os silanos organofuncionalizantes mais usados são do tipo bifuncional: $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, sendo R um radical alquila e X é uma função do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $NH(CH_2)_2NH_2$, entre outros. Na interação com o agente, a superfície passa a ser recoberta, com a formação de ligação covalente Si-C [PRADO et al, 2004].

As reações de silanização podem ocorrer em meio aquoso e não aquoso. No meio aquoso, o método é impróprio por não ter um amplo domínio da polimerização em solução, resultando em revestimentos não reproduzíveis das superfícies. No meio não aquoso, depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentemente com o agente sililante, podem ocorrer: ligações monodentadas, bidentadas ou tridentadas, porém as duas primeiras são as mais comuns [GALLO et al, 2006].

Em outro trabalho há um relato das experiências sobre as ligações de poliácridamida em montmorillonita organofílica. Montmorillonita reagiu com viniltriclorosilano para substituir os grupos hidroxila das bordas do argilomineral com uma porção do grupo vinil. A reação que libera HCl, foi realizada na presença de hidrogenocarbonato de sódio para evitar a troca de cátions quaternários de alquilamônio com íons H^+ . Somente os grupos silanóis das bordas do argilomineral reagiram com viniltriclorosilano. O produto manteve o mesmo espaçamento basal que o sólido precursor. A polimerização do radical do produto com a acrilamida como um monômero

vinil levou à ligação química da poliacrilamida na superfície da montmorillonita, ilustrado na Figura 2.13 [MANSOORI et al, 2010].

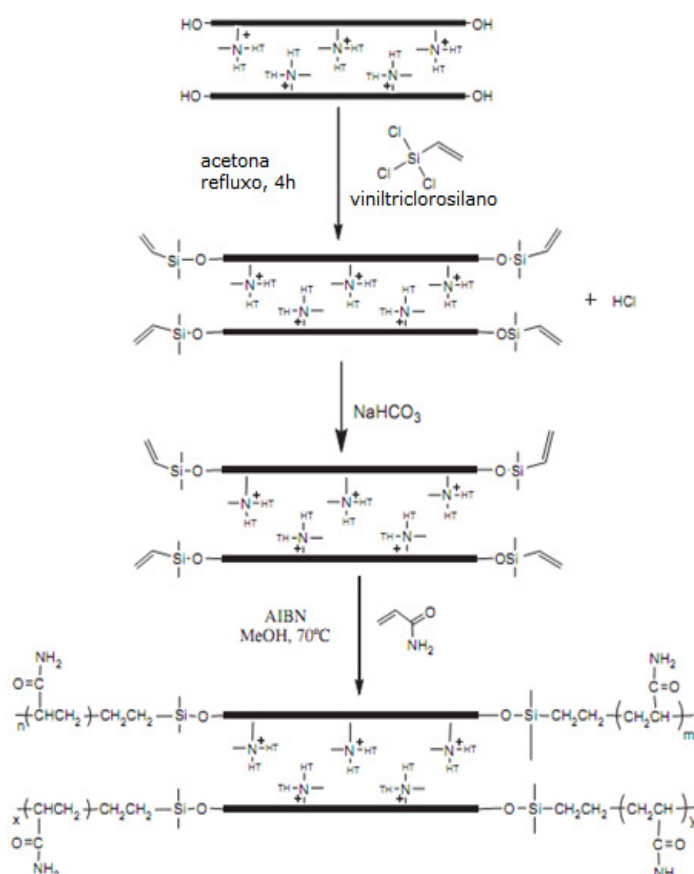


Figura 2.13. Esquema de reação de silanização da montmorillonita com viniltriclorosilano [Adaptada MANSOORI et al, 2010].

Neste estudo foi realizado o efeito da modificação da bentonita com N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano sobre as propriedades físico-químicas do produto. O caráter hidrofílico indesejável da superfície da bentonita foi inibida pela introdução de grupos funcionais amino de afinidade química definida na sua superfície. Análise elementar comprovaram a natureza química da modificação. A silanização da bentonita aumentou a estabilidade da sua dispersão em água e alterou o seu ponto isoelétrico [WIECZOREK et al, 2004].

A paligorsquita lixiviada foi silanizada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) acidificado para imobilização do ácido fosfotungstíco (HPW), na qual foi testada cataliticamente na reação de esterificação do n-butanol com ácido acético, cuja reação está ilustrada na Figura 2.14 [ZHANG et al, 2010].

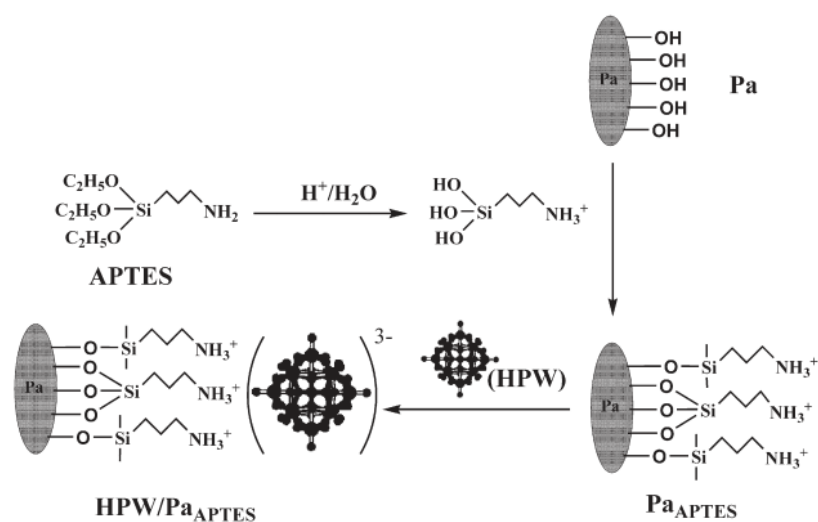


Figura 2.14. Preparação de Pa_{APTES} e imobilização de HPW em Pa_{APTES} [ZHANG et al, 2010].

Montmorillonita funcionalizada (APTMS-MMT) foi preparada pela ligação 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) sobre a superfície da MMT através do processo de síntese de ultra-som e caracterizada por IV, TG, MEV e medida de potencial zeta [HUANG et al, 2011].

A mica foi lixiviada e organofuncionalizada com os agentes sililantes aminopropil-, octil-, vinil-, mercapto e glicidoxi-trietoxissilanos, e pre-ativada com glutaraldeído. Os sólidos modificados foram usados na imobilização da lipase candida rugosa [ZAIDAN et al, 2010].

Os argilominerais caolinita e saponita foram funcionalizados com os agentes sililantes 3-aminopropiltriétoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano sendo caracterizados pelas técnicas de DRX,

IV, TG e MEV, com os quais confirmou-se o sucesso das reações [AVILA et al, 2010].

Em outro trabalho Zhao, 2011 apresentou um método simples para produzir nanocompósito superparamagnético de Fe₃O₄ no argilomineral, consistindo de nanopartículas de óxido de ferro magnético ordenado. Posteriormente, o nanocompósito foi modificado com 3-aminopropiltriétoxissilano, sendo utilizado como material de imobilização de enzimas.

A silanização da montmorillonita sódica foi realizada em glicerol usando 3-aminopropiltriétoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]-propil-trimetoxissilano. A distância interlamelar e o comprimento da cadeia dos três aminosilanos foram estudados pela combinação de técnicas experimentais e computacionais. Verificou-se que o grau de silanização da MMT-Na aumenta com o aumento do comprimento da cadeia dos aminosilanos. Através da difração de raios-X foram observadas que a distância interlamelar, aumenta com o aumento da concentração do silano e da temperatura de reação. A justificativa para este comportamento é proposta com base em evidências de simulação atômica de dinâmica molecular [PISCITELLI et al, 2010].

A montmorillonita sódica organofuncionalizada usando um polieletrólito catiônico (polietilenimina) e um novo silano bisfenol-A como modificadores. Os processos de modificação foram realizadas por meio de reações diferentes, a fim de estudar os efeitos sobre as propriedades dos argilominerais modificados, tais como o pH da solução polietilenimina ou a natureza do solvente utilizado na silanização [ORDEN et al, 2010].

2.4. Adsorção em superfície

A adsorção pode ser definida como o desenvolvimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, podendo ocorrer de acordo com

as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada, a quimissorção ou a fisissorção. O processo ocorre quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. O adsorbato é um gás ou um soluto pelo qual a matriz possui certa afinidade [ADAMSON, 1990].

O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. A adsorção física, também denominada adsorção de Van der Waals, é causada por forças fracas entre o adsorvente e as espécies adsorvidas entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorbato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas. Pode-se observar na Tabela 2.2 as diferenças entre os tipos de adsorções físicas e químicas [TEXEIRA et al, 2001].

Tabela 2.4. Principais diferenças entre as adsorções físicas e químicas [TEXEIRA et al, 2001].

Adsorção Física	Adsorção Química
✓ Forças de Van der Waals	✓ Forças eletrostáticas e ligações covalentes
✓ Não há transferência de elétrons	✓ Há transferência de elétrons.
✓ Calor de adsorção = 2-6 kcal/mol	✓ Calor de adsorção = 10-200 kcal/mol
✓ Formação de multicamadas	✓ Formação de monocamadas
✓ Lenta ou rápida	✓ Instantânea
✓ Adsorvente quase não é afetado	✓ Adsorvente altamente modificado na superfície

2.4.1 Isotermas de adsorção

A adsorção é geralmente investigada através da construção de isotermas de adsorção. Elas dão informações sobre a extensão e natureza do adsorvente, o meio de suspensão e as propriedades físico-químicas do sistema [KICKELBICK, 2007]. As isotermas de adsorção são obtidas através da quantidade de um gás adsorvido em função da pressão ou concentração, a uma dada temperatura. No caso de um gás, a forma da isoterma revela a estrutura de poros do adsorvente e o processo de adsorção e dessorção. Há seis diferentes tipos de curvas, as quais estão apresentadas na Figura 2.15.

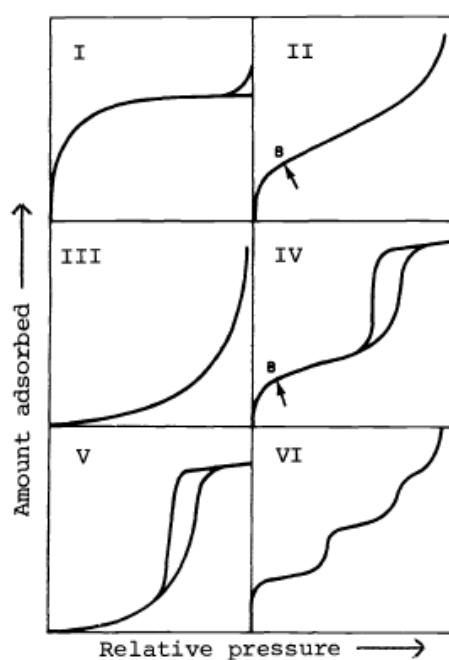


Figura 2.15. Os diferentes tipos de isotermas de adsorção [SING, 1982].

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos

tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI foi obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns [SING, 1982].

O equilíbrio da isoterma de adsorção mostra o comportamento interativo entre a interface sólido/líquido quando o processo de adsorção atinge o estado de equilíbrio, fornecendo informações sobre a homogeneidade e heterogeneidade da superfície do adsorvente [ALMEIDA et al, 2009], em que vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos.

A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta em 1918 por Langmuir. Essa teoria deveria ser aplicada principalmente a sistemas envolvendo adsorção química, já que se limita em considerar cobertura de monocamada do adsorbato sobre uma superfície homogênea do adsorvente.

Onde são encontrados sítios idênticos, que são igualmente disponíveis energeticamente e que tem o mesmo potencial e não há interação das moléculas do adsorbato [LANGMUIR, 1918]. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (1).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot q_{\max}} \quad (1)$$

em que C_e é a concentração do adsorbato remanescente em solução no equilíbrio, q é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_{\max} é a quantidade máxima por grama de adsorvente, que depende do número de sítios de adsorção e, a intensidade depende da energia de interação e b é a constante de adsorção de Langmuir, que está relacionada com a energia de adsorção.

Os parâmetros q_{\max} e b podem ser calculados a partir da inclinação e do intercepto do gráfico de Ce/q versus Ce .

A partir do valor de b , a constante de equilíbrio do processo pode ser encontrada pela Equação (2):

$$K = \frac{b * d}{MM} \quad (2)$$

em que d e MM são respectivamente a densidade e a massa molecular do solvente.

Os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs, entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) podem ser calculados pelas Equações (3) e (4):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

em que R é a constante dos gases, T é a temperatura, ΔH° e ΔS° foram determinados pela inclinação e pelo intercepto da isoterma $\ln K$ versus $1/T$ [RAJI e ANIRUDHAN, 1997].

Outro modelo de isoterma estudado neste trabalho foi a isoterma de Freundlich, a qual mostra que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, representado pela Equação (5) [SHEINDORF, 1981].

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln Ce \quad (5)$$

em que K_f é um indicador da capacidade de adsorção e $1/n$ é a intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície quando está na faixa de 0 a 1

e essa medida pode tornar-se mais heterogênea, quando $1/n$ se aproxima de zero [HAGHSERESHT et al, 1998]. Para o valor de $1/n$ abaixo 1 sugere que o modelo segue a isoterma de Langmuir, enquanto $1/n$ acima de 1 é uma indicação de que o processo ocorre por cooperação de adsorção. K_f e $1/n$ podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação do gráfico de $\ln q$ contra $\ln C_e$ [LIU et al, 2010].

Além do coeficiente de correlação R^2 , o teste Qui-quadrado (χ^2) é empregado para descobrir o melhor ajuste para o modelo de isoterma dos dados de adsorção analisado. A relação matemática do teste do Qui-quadrado pode ser dada pela Equação (6) da seguinte forma [HO, 2004]:

$$\chi^2 = \sum \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{calc}}} \right] \quad (6)$$

2.4.2 Estudo cinético em processos adsorptivos

O estudo cinético dos processos de adsorção fornece dados quanto a eficiência de adsorção e possibilidade de expandir o processo [ERRAIS et al, 2011]. Para investigar o mecanismo de adsorção e o melhor modelo ajustado aos dados experimentais foram utilizados três modelos cinéticos descrito a seguir.

O modelo cinético de pseudo primeira ordem é expresso na Equação (7) [LAGERGREN, 1898].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (7)$$

em que, q_e e q_t representam a quantidade do corante adsorvido em adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente e k_1 (min^{-1}) é a

constante de velocidade. Os valores de q_e e k_1 podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação do gráfico linear de $\log (q_e - q_t)$ versus t .

O modelo cinético de pseudo segunda ordem, é ilustrado na Equação (8) [HO, 1995, HO e MCKAY, 1998].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

onde, q_e e q_t representam a quantidade do corante adsorvido em adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente e k_2 (g/(mg.min)) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. Os valores de q_e e k_2 podem ser calculado a partir da inclinação e do intercepto do gráfico linear de t/q_t versus t .

No modelo de difusão intrapartícula é possível identificar a fase que domina o sistema de adsorção do adsorvente. O modelo é controlado por três etapas:

1. Etapa linear – inicia com uma rápida difusão na superfície externa da partícula, ou seja, adsorção instantânea;
2. Etapa limitante - começa com estágio de adsorção contínua, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante;
3. Etapa de equilíbrio final – inicia no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução bem como uma menor disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção;

O modelo de difusão intrapartícula é descrito pela Equação (9) [WEBER E MORRIS, 1963].

$$q_t = k_{id} t^{0,5} \quad (9)$$

em que, k_{id} ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$) é a constante de difusão intrapartícula. De acordo com a equação, plota-se qt versus $t^{0,5}$ deve ser uma reta com uma inclinação k_{id} [LIU et al, 2010].

2.5. Montmorillonita como adsorvente para íons metálicos

O campo de aplicação destes substratos é muito amplo como citado na introdução deste trabalho, porém será dada ênfase ao seu uso como adsorventes tendo em vista o foco deste trabalho e devido ser a adsorção uma das maiores aplicações tecnológicas dos argilominerais puros e organofuncionalizados.

Um estudo recente envolvendo o processo de adsorção de metais pesados com Hg^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} e Ag^+ na Ca-montmorillonita a partir de soluções monocatiônica seguiu uma cinética de segunda ordem [PABLO et al, 2011].

Outro trabalho investigou a interação dos íons de cromo(III) e Cd(II) em solução aquosa com argilomineral de um aterro sanitário. As propriedades de adsorção do argilomineral natural e do argilomineral purificado em solução aquosa rica em cromo e cádmio foram estudadas pelo método da batelada. Os resultados mostram que a adsorção de Cr(III) pelo argilomineral purificado foi muito rápida. A quantidade removida da solução atingiu um valor máximo 15 min após a mistura, para o argilomineral purificado, e 1 h para o argilomineral natural [GHORBEL-ABID e TRABELSI-AYADI, 2011].

A montmorillonita pilarizada polihidroxidação de ferro/zircônio têm sido utilizadas como adsorventes para a remoção de quelatos de Cu-EDTA em soluções aquosas. Os experimentos foram conduzidos por batelada, examinando os efeitos do pH da solução, concentração inicial, tempo de contato, temperatura, força iônica e íons coexistindo na remoção de Cu-EDTA [WU et al, 2011].

Montmorillonita cálcica (Ca-Mt) modificada com Bi^{3+} foi usado como um adsorvente para de Co (II) a partir das soluções aquosas. Na retirada de Co (II) em montmorillonita-Bi (Bi-Mt) foi investigada o tempo de contato, pH, força iônica, concentrações de Co (II), ácidos fúlvicos (FA) e temperatura. Comparando com a Mt-Ca, Mt-Bi mostrou-se uma alta afinidade para liga-se aos íons de Co (II), cuja adsorção aumentou em pH 3,0-8,5 [GUO et al, 2011].

Outro relato traz a retirada de Cu(II) em solução aquosa na montmorillonita em função do tempo contato, pH, força iônica, ácidos húmicos (HA), ácido fúlvico (AF) e temperatura em condições ambientes. Os resultados indicaram que a sorção de Cu (II) foi fortemente dependente do pH e da força iônica [WU et al, 2011].

KATSOU e colaboradores (2011) examinaram a escolha de um adsorvente do sistema de ultrafiltração (UF) para a redução dos metais pesados Pb (II), Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em efluentes industriais em que minerais argilosos como bentonita, zeólita e vermiculita foram utilizados na retenção dessas espécies metálicas insolúveis pelas membranas UF.

Peneiras moleculares mesoporosas foram preparadas com montmorillonita e caolinita como fontes de sílica, respectivamente, (denotadas como PM e PK) por um método hidrotermal. Os resultados indicaram que tanto o PM e PK são típicas peneiras moleculares mesoporosas com altas áreas superficiais, sendo aplicadas na adsorção de Pb (II) em solução aquosa. Os estudos indicaram que tanto o PM e PK são materiais adequados para a remoção de Pb (II) a partir de grandes volumes de soluções aquosas [DU et al, 2011].

A adsorção e redução fotocatalítica de Hg (II) tóxico em soluções aquosas foi investigada em diferentes temperaturas sintetizado nanopartículas de TiO_2 e montmorillonita/ TiO_2 [DOU et al, 2011].

A remoção de metais pesados Co^{2+} , Sr^{2+} e Cs^+ em solução aquosa na montmorillonita modificada com fosfato (PMM) foi estudada, considerando os fatores que influenciam o processo como concentrações iniciais dos íons, pH inicial e temperatura. Foram usados os modelos de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich (DR) para ajustar aos dados de adsorção [MA et al, 2011].

A adsorção competitiva entre os metais Cu, Pb e Cr em sistema ternário da montmorillonita-Na com pH 3,5; 4,5 e 5,5 e em diferentes concentrações de metais pesados, e os efeitos das diferentes concentrações de Al, Fe, Ca e Mg na sorção de metais pesados foram estudados sendo a seqüência de adsorção $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb}$. Estes estudos são de fundamental importância para avaliar a mobilidade dos metais pesados em ambientes poluídos [ZHU et al, 2011].

2.6. Montmorillonita como adsorvente para corantes aniônicos

Uma das aplicações dos sólidos sintetizados neste trabalho refere-se à remoção de corantes aniônicos de solução aquosa. Desta forma, inicialmente serão apresentados alguns aspectos importantes relativos à química destes compostos que podem ser tanto de natureza orgânica como inorgânica.

Os corantes, que normalmente têm uma origem sintética, são caracterizados por complexas estruturas moleculares aromáticas que fornecem estabilidades físico-químicas, térmica e óptica [ALMEIDA et al, 2009], tornando-os mais estáveis e difíceis de se degradar. Devido ainda à sua estrutura química, os corantes são resistentes ao desbotamento quando expostos à luz, água e a produtos químicos, sendo muito utilizados nas indústrias têxteis, de papéis, plásticos, entre outras.

As moléculas de corante são compostas por dois componentes principais: os cromofóros, responsável por produzir a cor, e os auxocromos,

que não pode só completar o cromóforo, mas também tornar-se solúvel em água a molécula dando maior afinidade para se liga nas fibras [GUPTA e SUHAS, 2009].

Os corantes apresentam diversidade estrutural considerável e são classificados de diferentes formas. Eles podem ser classificados tanto pela sua estrutura química e sua aplicação ao tipo de fibra. Os corantes também podem ser classificados com base na sua solubilidade: corantes solúveis, que incluem o ácido, complexo de metal, diretos, corantes básicos e reativos e os corantes insolúveis incluindo azóico, cuba, enxofre e corantes dispersos.

Aqui foram discutidas algumas classificações dos corantes segundo seu uso: aniônico (ácidos, reativos e diretos), corantes catiônico (básico) e corante não-iônico (dispersos) [WON et al, 2006]:

✓ Corantes ácidos – São portadores de um a três grupos sulfônicos, responsáveis por tornar o corante solúvel em água. Quimicamente os corantes ácidos consistem em antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, ketonimina, compostos nitro e nitrosos. São aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda e fibras acrílicas modificadas [QIU et al, 2009, MAKHOUKHI et al, 2010].

✓ Corantes reativos – Contém um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Contém grupos cromóforos como azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazano, oxazina, entre outros. Geralmente usados em algodão e celuloses, mas também em pequena escala como a lã e o náilon [GUARATINI e ZANONI, 2000, GUPTA e SUHAS, 2009].

✓ Corantes diretos – Compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, papel, couro, viscose, entre outros) através de

interações de Van der Waals. São compostos poliazó, juntamente com alguns estilbenos, ftalocianinas e oxazinas. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou da dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra [GUARATINI e ZANONI, 2000].

✓ Corantes básicos - As ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra, o que implica que são fortemente ligados e não migram facilmente. Usado em poliacrilonitrila, papel, náilons, poliéster modificado, polietileno tereftalato. São solúveis em água. As classes químicas principais são diazahemicianina, triarilmetano, cianina, hemicianina, tiazina, oxazina e acridina [GUPTA e SUHAS, 2009].

✓ Corantes dispersos – Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Utilizado principalmente em poliéster, náilon, celulose, acetato de celulose e fibras de acrílico. Eles geralmente contêm grupos azo, antraquinona, stiril, nitro e benzodifuranona [GUARATINI e ZANONI, 2000, GUPTA e SUHAS, 2009].

Nos últimos anos, várias tentativas foram feitas para reduzir a presença de corantes em água. O uso de carvão ativado foi eficiente para a remoção de corantes a partir de águas residuais. No entanto, carvão ativado comercial é caro, daí a demanda por novas estratégias para o desenvolvimento de materiais de baixo custo com uma boa capacidade de retenção [QIU et al, 2009, MAKHOUKHI et al, 2010]. Como resultado, muitos pesquisadores têm investigado o baixo custo de materiais biodegradáveis feito de recursos naturais para remover os contaminantes orgânicos, tais como corantes a partir de águas residuais. Entre os diferentes adsorventes, os argilominerais modificados com ambas funcionalidades orgânicas e inorgânicas têm sido utilizados para este fim. Os minerais argilosos também são atraentes em comparação com outros materiais ambientais, porque eles

são comuns, facilmente extraídos e relativamente barato. Eles são naturais, geralmente não-tóxicos e possuem propriedades consideráveis de superfície, estabilidade mecânica e química. Sua natureza química e estrutura de poros normalmente determinar sua capacidade de adsorção excelente [BERGAYA et al, 2006].

O argilomineral montmorillonita tem sido um bom adsorvente para a remoção de íons de metais pesados em solução aquosa, devido a alta capacidade de troca catiônica [LOPES et al, 2011, JESCHKE e MELESHYN, 2010, KITTINAOVARAT et al, 2010]. No entanto, a montmorillonita mostra uma capacidade reduzida para o corante aniônico devido, principalmente, seu caráter hidrofílico. Todavia, várias tentativas tem sido realizadas para melhorar a capacidade de adsorção da montmorillonita. A estratégia é substituir os cátions originais trocados por compostos orgânicos, tais como derivados alquilamônio resultando em híbrido orgânico-inorgânico.

Neste sentido, inúmeros trabalhos têm sido reportados na literatura em revisões recentes. Desta forma uma breve apresentação de trabalhos mais atuais será sucintamente apresentada.

MONASH e colaboradores (2011) adsorveram o corante cristal violeta (CV) em uma esfera de argilomineral calcinada e não calcinada usando método da batelada. Os resultados indicam que os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson são os mais adequado para explicar a adsorção do corante CV na esfera do argilomineral do que o modelo de Freundlich. As capacidades máximas de adsorção do argilomineral calcinado e não calcinado foram de $1,6 \times 10^{-4}$ e $1,9 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$, respectivamente.

Os surfactantes catiônicos brometo de cetil trimetil amônio (CTMAB), surfactantes aniônicos estearato de sódio (SSTA) e suas misturas foram incorporados na montmorillonita [CHEN et al, 2011]. Os novos materiais foram aplicados na adsorção do corante alaranjado de metila.

Outro trabalho envolveu a adsorção eficiente de um corante aniônico (reativo vermelho 120) em uma argilomineral sem tratamento, um material de baixo custo. A cinética de adsorção foi investigada usando os parâmetros tais como, tempo de contato, velocidade de agitação, concentração inicial do corante, pH inicial, força iônica, e temperatura da solução [ERRAIS et al, 2011].

A montmorillonita pilarizada com polihidroxicações de ferro e posteriormente coadsorvida com surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (Fe-SMPM), foi aplicada na adsorção de dois poluentes orgânicos, o corante básico amarelo 28 e 4-nitrofenol, e estudados em diferentes valores de pH [ZERMANE et al, 2010].

Organobentonita foi sugerida como super potencial para adsorventes na remoção de corantes aniônicos a partir de águas residuais. Todos tipos de organobentonitas são sintetizados para adsorver corantes, no entanto, o mecanismo de adsorção ainda não está claro. Neste trabalho, pela primeira vez as bentonitas modificadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio em diversas quantidades sugeriu o mecanismo de adsorção [MA et al, 2011].

GÖK e colaboradores (2010) avaliaram a isoterma de adsorção, a cinética e os parâmetros termodinâmicos do corante azul de remazol (RN 19) em bentonita modificada 1,6-diamino hexano (DAH). Os efeitos do pH, tempo de contato, concentração inicial do corante e temperatura foram investigados experimentalmente. O valor do pH ideal para os experimentos de adsorção foi de 1,5 e todos os experimentos foram realizados neste valor. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem concorda muito bem com os resultados experimentais e os dados de equilíbrio foram ajustados ao modelo de Langmuir. Os resultados indicam que a bentonita-DAH é um adsorvente adequado para a adsorção de corantes têxteis.

A bentonita modificada com um surfactante catiônico (brometo de dodeciltrimetilamônio utilizado para remover o corante azul reativo RB19. Os

estudos foram realizados pelo método da batelada e vários parâmetros foram analisados, tais como, pH, tempo de contato e temperatura. A capacidade de adsorção máxima (q_{\max}) foi de $3,30 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ou $206,58 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo termodinâmico indicaram que a adsorção de RB19 na bentonita modificada foi favorecida com a energia livre Gibbs negativa [ÖZCAN et al, 2007].

Capítulo III

Objetivos

3. 0. Objetivos Gerais e Específicos

O presente trabalho teve como objetivo geral produzir materiais híbridos orgânicos-inorgânico a partir do argilomineral montmorillonita-KSF sódica empregando distintas rotas de modificação, dentre elas, reações de intercalação, reações de troca iônica e reações de silanização. Os sólidos modificados foram aplicados como novos adsorventes para íons de cobre (II) e do corante azul de remazol RN.

Os objetivos específicos foram:

- ❖ Sintetizar montmorillonita-KSF sódica clorada utilizando cloreto de tionila e obter as formas organofuncionalizadas por reações subseqüentes com as diaminas alifáticas 1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano e 1,6-diaminohexano;
- ❖ Sintetizar montmorillonita-KSF sódica covalentemente modificada com agentes sililantes nitrogenados;
- ❖ Sintetizar produtos de intercalação de aminas alifáticas de fórmula $(H_2N(CH_2)_nNH_2)$ $n = 8, 9, 10$ e 12 , nas formas neutras e protonadas na montmorillonita-KSF sódica;
- ❖ Caracterizar o sólido precursor e os novos híbridos através das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), ressonância magnética nuclear (RMN de Si^{29} e C^{13}), área superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ❖ Aplicar os novos híbridos derivados das aminas em processos de adsorção de cobre (II) em solução aquosa em que tempo e concentração inicial do cátion foram avaliadas;

- ❖ Aplicar os sólidos contendo aminas protonadas na adsorção do corante azul de remazol RN em solução aquosa em que os efeitos do tempo, concentração inicial do corante, pH e temperatura foram investigados;
- ❖ Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção à modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula e isothermas de equilíbrio como o de Langmuir e Freundlich;
- ❖ Determinar parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs relativos aos processos interativos corante/sólido;

Capítulo IV

Procedimento Experimental

4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e reagentes

Foi utilizado neste trabalho o argilomineral montmorillonita-KSF proveniente da empresa Sigma-Aldrich. A montmorillonita-KSF é um argilomineral comercialmente ativado com ácido sulfúrico e tem sua estrutura cristalina parcialmente destruída e possui área específica e porosidade maiores que a montmorillonita pura.

Foram usados os seguintes reagentes de grau analítico e sem purificação prévia:

- ❖ 3-aminopropiltrimetoxissilano, 95% (Acrös Organics);
- ❖ Propiletilenodiaminotrimetoxissilano, 97% (Acrös Organics);
- ❖ Ácido clorídrico, 37% (Dinâmica);
- ❖ Ácido nítrico, 65% (Vetec);
- ❖ Cloreto de amônio, 99,5% (Merck);
- ❖ Cloreto de sódio (Carlo Erba);
- ❖ Cloreto de tionila (Chemika);
- ❖ Hidróxido de amônio, 28% (Synth);
- ❖ Hidróxido de sódio, 97% (Vetec);
- ❖ Nitrato de cobre, 99% (Vetec);
- ❖ Nitrato de prata, 98,8% (Vetec);
- ❖ Tiocianato de amônio, 99% (Vetec);
- ❖ Corante azul de remazol RN (DyStar), cuja fórmula estrutural está mostrada na Figura 4.1.

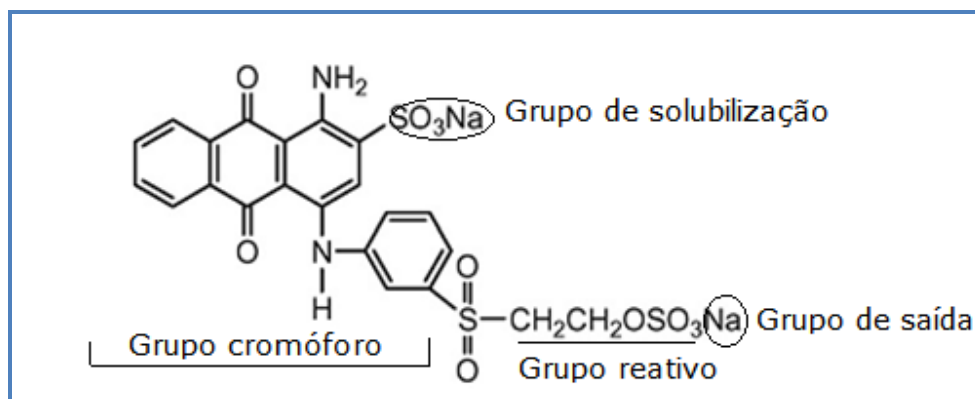


Figura 4.1. Representação da estrutura do corante azul de remazol RN.

Todas as diaminas e amina (Aldrich) relacionada na Tabela 4.1 foram utilizadas sem purificação prévia.

Tabela 4.5. Relação das aminas utilizadas neste trabalho.

Aminas	Pureza	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Código
1,2-Diaminoetano	99%	60,10	C2
1,4 -Diaminobutano	99%	88,15	C4
1,6- Diaminohexano	98%	116,20	C6
1,8- Diaminoctano	98%	144,26	C8
1,9- Diaminononano	98%	158,28	C9
1,10- Diaminodecano	97%	172,31	C10
1,12-Diaminododecano	98%	200,36	C12
1-Dodecilamina	98%	173,00	C12N

Os solventes utilizados foram: Xileno, 98,5 % (Dinâmica), N,N-dimetilformamida, 99 % (Vetec) e etanol, 99 % (Vetec) todos com grau analítico.

4.2. Montmorillonita-KSF monoiônica

A montmorillonita-KSF foi suspensa em uma solução de NaCl 1,0 mol dm⁻³, durante 7 h, sob agitação a uma temperatura de 313 K. Em seguida, o material obtido foi centrifugado duas vezes. Finalmente, o argilomineral foi lavado e centrifugado com água deionizada por mais 4 vezes até o teste negativo de cloreto, seco na estufa a uma temperatura de 333 K e submetido à secagem sob vácuo, à temperatura ambiente por pelo menos 24 h. O material obtido foi denominado de KSF-Na⁺ [CARRADO et al, 2006].

4.3. Determinação da capacidade de troca catiônica da montmorillonita-KSF sódica

A capacidade de troca catiônica da KSF-Na⁺ foi determinada pelo método de saturação do argilomineral com o íon NH₄⁺ [BACHE, 1976], onde duas amostras independentes de 1,0 g da KSF-Na⁺ foram suspensas em 100,0 cm³ de uma solução 0,1 mol dm⁻³ de NH₄Cl, sendo as suspensões agitadas por 48 h a temperatura ambiente. Este procedimento foi repetido mais duas vezes e por fim cada sólido foi centrifugado, lavado várias vezes com água deionizada e seco sob vácuo a uma temperatura de 333 K. O material saturado com amônio foi submetido à análise elementar de CHN e pelo teor de nitrogênio foi encontrada a quantidade de íons amônio.

4.4. Cloração da montmorillonita-KSF sódica com cloreto de tionila

Uma amostra de 10,0 g da KSF-Na⁺ foi colocada em um balão de fundo redondo de três bocas, com capacidade de 500,0 cm³, sendo adicionados 100,0 cm³ de N,N-dimetilformamida (DMF), sob agitação mecânica e aquecimento em banho de glicerina. Ao chegar a temperatura de 323 K iniciou-se a adição lenta de 35,0 cm³ do cloreto de tionila (SOCl₂), com auxílio de um funil de adição para evitar o mínimo de contato com o ambiente externo, conforme o sistema da Figura 4.2.

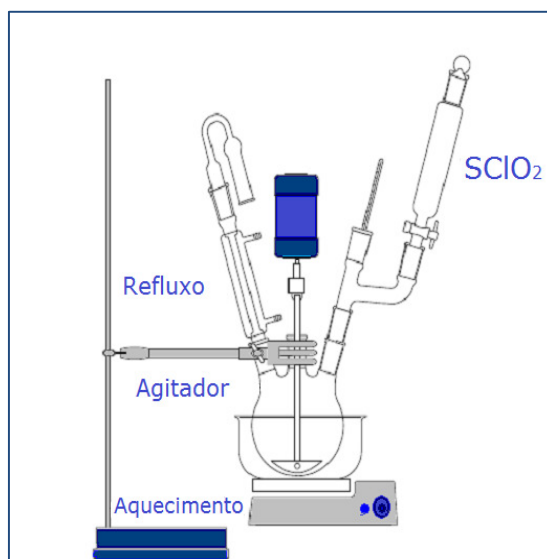


Figura 4.2. Esquema do sistema utilizado para reação de cloração [Adaptada WANDERLEY, 2009].

A temperatura foi mantida entre 343 e 353 K. Após a adição do agente clorante, a reação permaneceu a 353 K por 4 h. Em seguida, a solução resultante foi reprecipitada em um banho de gelo e filtrada, após adição de hidróxido de amônio diluído a 4% para neutralizar o ácido excendente em solução. O produto foi lavado com álcool e água deionizada, para retirar todo

excesso dos produtos indesejáveis formados, sendo seco em vácuo por 24 h a 333 K [WANDERLEY, 2009]. O produto obtido foi denominado de KSF-Cl.

4.4.1. Reações subsequentes da KSF-Cl com as diaminas $H_2N(CH_2)_nNH_2$ $n = 2, 4$ e 6

Pesou-se 5,0 g da KSF-Cl, as quais foram transferidos para um balão de duas bocas, onde foi adicionado 50,0 cm³ de água deionizada, a temperatura de 343 K e, em seguida, foi acrescentado 25,0 cm³ das diaminas: 1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano ou 1,6-diaminohexano, denominada de rota 1. Um esquema que ilustra essa reação pode ser visto na Figura 4.3.

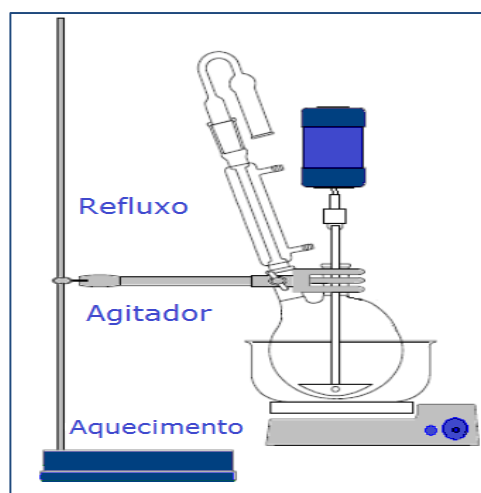


Figura 4.3. Sistema utilizado para reação da KSF-Cl com as diaminas [Adaptada de WANDERLEY, 2009].

A reação permaneceu por 4 h sob refluxo. Ao término da reação, cada sólido foi filtrado e lavado com álcool e água deionizada, para retirar todo o excesso do reagente, e seco sob vácuo a 333 K. As mesmas reações foram realizadas para a série das diaminas: 1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano

e 1,6-diaminohexano, mas para esse caso, foram realizadas sem a utilização de solvente, sendo denominada rota 2.

Foram utilizadas duas rotas, como citada anteriormente, com intuito de estudar a presença e a ausência do solvente para avaliar o favorecimento da reação.

Sendo assim, os sólidos obtidos foram designados de 1KSF-C1C2, 1KSF-C1C4 e 1KSF-C1C6 para as reações em meio aquoso e 2KSF-C1C2, 2KSF-C1C4 e 2KSF-C1C6 para as reações sem solventes.

Da mesma forma, as diaminas foram ancoradas na superfície da KSF- Na^+ , como reação de controle, para estudar a eficácia da reação de cloração, foram denominados de 1KSF-C2, 1KSF-C4 e 1KSF-C6 para a rota 1 em meio aquoso e para rota 2 sem a utilização de solvente de 2KSF-C2, 2KSF-C4 e 2KSF-C6.

4.5. Silanização da montmorillonita-KSF sódica

Antes da reação com os silanos, 5,0 g da KSF- Na^+ foram ativadas sob vácuo a 333 K. Para a silanização, realizada em um balão de três boca, de fundo redondo, com capacidade de 250 cm^3 , foram acrescentados 5,0 cm^3 dos agentes sililantes aminopropiltrimetoxissilano (N) ou propiletlenodiaminotrimetoxissilano (NN) em uma suspensão do sólido em 100,0 cm^3 de xileno. A suspensão foi mantida sob refluxo, em atmosfera de nitrogênio a 383 K durante 48 h. Depois de resfriada, a suspensão foi filtrada, sendo o produto lavado com xileno e em seguida com etanol e seco sob vácuo por 24 h a 333 K.

As matrizes obtidas foram denominadas KSF-N, e KSF-NN para os sólidos contendo os grupos aminopropiltrimetoxissilano e propiletlenodiaminotrimetoxissilano imobilizados, respectivamente. Uma imagem do sistema utilizado é mostrada na Figura 4.4.



Figura 4.4. Sistemas utilizados nas reações de silanização.

4.6. Reações da montmorillonita-KSF sódica com aminas de cadeia crescente ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n = 8, 9, 10, 12$) e dodecilamina

Pesou-se 5,0 g da KSF-Na^+ e em seguida adicionaram $50,0 \text{ cm}^3$ de água deionizada, ficando em contato por 24,0 h. Após o tempo determinado, acrescentaram-se $100,0 \text{ cm}^3$ de uma das soluções aquosas das aminas a $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ (cuja solubilização foi feita em 10 cm^3 de álcool etílico (P.A)): 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano e 1-dodecilamina. A mistura foi colocada em uma mesa agitadora (TE-420) por 48 h a temperatura de 298 K. Em seguida os sólidos foram filtrados e lavados com álcool e água deionizada para retirar o excesso dos reagentes e secos sob vácuo por 48 h a 333 K. Os produtos foram denominados de KSF-C8, KSF-C9, KSF-C10, KSF-C12 e KSF-C12N, respectivamente.

A dodecilamina foi escolhida na aplicação adsorptiva de íons de cobre (II) por apresentar melhores resultados comparados as diaminas neutras.

4.6.1. Estudo de adsorção dos íons de cobre (II) na KSF-C12N

Os ensaios de adsorção dos íons de cobre (II) foram feitos pelo método de adsorção em batelada, onde uma série de erlenmeyers contendo 0,050 g da KSF-C12N, foram suspensas em 20 cm³ da solução do cátion metálico em concentrações crescentes, partindo de $1,0 \times 10^{-3}$ até $1,0 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³, foram agitadas magneticamente em uma mesa agitadora (TE-420) mantendo uma rotação de 130 rpm nas temperaturas de 303, 308, 313, 318 K durante 3h e em seguida, separadas por centrifugação (centríbio 80-2B).

A capacidade de adsorção (q) foi calculada pela Equação (1).

$$q = \frac{(C_i - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

onde q (mg/g) representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente; C_i e C_e (mg dm⁻³) representam as concentrações antes e depois da adsorção, respectivamente; V(dm³) é o volume da solução do utilizada e m (g) é a massa do adsorvente.

4.7. Reações da montmorillonita-KSF sódica com aminas protonadas de cadeias crescentes (H₂N(CH₂)_nNH₂, n= 8, 9, 10 e 12) e dodecilamina

As aminas foram protonadas através dos grupos -NH₂, utilizando como solvente ácido clorídrico 0,4 mol dm⁻³.

Para imobilização pesou-se 5,0 g da KSF-Na⁺ e em seguida adicionou-se 50 cm³ de água deionizada por 24 h. Após o tempo determinado, acrescentaram-se 100,0 cm³ das soluções de aminas protonadas 0,2 mol

dm⁻³: 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano e 1,12-diaminododecano. A mistura foi colocada em uma mesa agitadora (TE-420) por 48 h a temperatura de 298 K. Em seguida os sólidos foram filtrados e lavados com álcool e água deionizada para retirar o excesso dos reagentes e secos sob vácuo por 48 h a 333 K. Os produtos foram denominados de KSF-C8⁺, KSF-C9⁺, KSF-C10⁺ e KSF-C12⁺, respectivamente.

Similarmente foi realizada a mesma reação para a 1-dodecilamina utilizando como solvente ácido clorídrico 0,2 mol dm⁻³ na preparação da solução aquosa da amina a 0,2 mol dm⁻³. O material foi denominado KSF-C12N⁺.

Foi realizado um estudo adsorptivo na remoção do corante azul de remazol RN na matriz dodecilamina protonada visto que apresentou resultados mais satisfatórios comparados aos das diaminas protonadas.

4.7.1 Estudo de adsorção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ (Efeito do tempo de contato, temperatura, concentração e pH)

O estudo de adsorção do corante azul de remazol RN foi realizado pelo método de batelada. Os ensaios de adsorção foram realizados em diferentes tempos de contato, concentração inicial, pH e temperatura.

Os experimentos de adsorção foram realizados com 0,050 g da KSF-C12N⁺ em 20,0 cm³ da solução aquosa do corante em uma série de garrafas de vidro em uma mesa agitadora. O uso de frascos de polietileno foi evitado para evitar possíveis adsorções nas paredes dos recipientes.

Uma série de recipientes com 0,050 g do adsorvente ficou em contato com 20,0 cm³ da solução do corante a 100 mg dm⁻³ nas temperaturas de 303, 313 e 323 K, em períodos de 5–60 min. Um banho termostaticado shaker foi usado para manter a temperatura constante. Após os tempos pré-estabelecidos, as amostras foram centrifugadas por 2 min em uma centrífuga

Centribio modelo 80-2B e a concentração de corante no sobrenadante determinada em um espectrofotômetro UV-VIS da Agilent modelo 8453, em comprimento de onda de 590 nm, que corresponde à absorvância máxima do corante. Uma curva de calibração típica na faixa concentração da solução do azul de remazol RN entre 10-100 mg dm⁻³ esta apresentada na Figura 4.5.

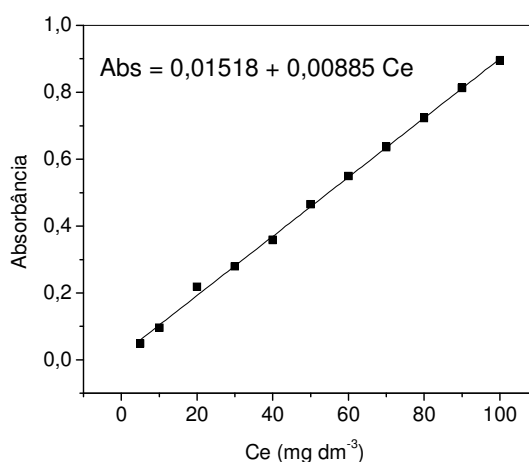


Figura 4.5. Curva de calibração do corante azul de remazol RN.

A capacidade de adsorção (q) foi calculada pela Equação (1) citada anteriormente.

Foram obtidas as isoterms de concentração na faixa de 10 a 100 mg dm⁻³ nas diferentes temperaturas cujo procedimento foi similar. No final do período de adsorção, a solução foi centrifugada por 2 min a 12000 rpm e, em seguida, as concentrações do corante residual, C_e , foram determinados por espectrometria UV-VIS.

O mesmo procedimento foi adotado para retenção do corante na KSF-Na⁺, onde não foi detectada nenhuma adsorção.

O efeito do pH foi observado pelo estudo de adsorção do corante, na faixa de 2,0-8,0. O pH da solução do corante foi ajustado com soluções aquosas diluídas de NaOH e HCl (0,1 mol dm⁻³) e medido em um pHmetro modelo Digimed DM-22, equipado com um eletrodo de pH combinado. Após

cada ensaio todas as suspensões foram centrifugadas, e o sobrenadante analisado similarmente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.8. Técnicas de caracterização

Foram utilizadas na caracterização da montmorillonita-KSF sódica e dos materiais híbridos a difratometria de raios-X (DRX), análise de composição química, análise elementar (CHN), determinação de cloreto, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ¹³C, medidas de adsorção de nitrogênio e espectrofotometria de absorção atômica.

4.8.1. Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 KV e uma corrente elétrica de 20 mA. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 1,4$ a 50° , a uma velocidade de $0,67^\circ \text{ s}^{-1}$. A radiação utilizada foi a CuK α . Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

A partir dos dados obtidos pelos difratogramas de raios-X utilizou-se o programa computacional Peak Fit, nas quais foram calculadas as cristalinidades relativas (CR) dos diferentes sólidos obtidos pelas intensidades dos picos de difração (001). O desenvolvimento da cristalinidade relativa dos suportes precursor e organicamente modificados foi alcançado analisando como 100 % cristalina a amostra com maior intensidade de pico e 0 % cristalina a amostra com menor intensidade de pico. A cristalinidade relativa foi calculada pela Equação 2.

$$CR = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} * 100 \quad (2)$$

onde I é a intensidade do pico analisado, I_0 e I_{100} são as intensidades mínima e máxima dos suportes.

4.8.2. Composição química

A análise química do sólido precursor foi realizada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, utilizando-se um instrumento da Perkin-Elmer, modelo 5100. Para abertura, uma amostra de 5,0 g do sólido sofreu digestão em uma mistura de ácidos minerais (HF-HCl). O teor de silício foi determinado através de gravimetria pelo método da fusão com sódio.

4.8.3. Análise elementar (CHN)

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

4.8.4. Determinação de cloreto

A análise de cloro foi realizada por titulação seguindo o método de Volhard. A uma massa de 0,05 g do sólido clorado foram adicionados 5,0 cm³ de ácido nítrico 6,0 mol dm⁻³ e 30,0 cm³ de nitrato de prata a 0,1 mol dm⁻³, formando um precipitado. O sólido foi filtrado e lavado com HNO₃ diluído. O sobrenadante com 1,0 cm³ do indicador (K₂CrO₄) foi titulado com tiocianato de amônio até o ponto de viragem (vermelho tijolo) [VOGEL, 1992].

4.8.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSTM-300. As amostras de partida e modificadas 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.

4.8.6. Termogravimetria (TG)

A montmorillonita-KSF sódica e os híbridos obtidos 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 min⁻¹. A faixa de temperatura foi de 298-1200 K.

4.8.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

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

4.8.8. Ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises de ressonância foram obtidas em espectrômetro AC/300P Bruker, utilizando a técnica de rotação do ângulo mágico (MAS). Os parâmetros utilizados para amostras sólidas foram: 75,47 e 59,63 MHz de

frequência para ^{13}C e ^{29}Si , respectivamente, o tempo de aquisição entre 0,11 e 0,17 s, intervalo entre pulsos, sendo de 2s para ^{13}C e 4s para ^{29}Si , tempo de contato entre 1 e 2 ms, e varredura entre 12500 e 26000 para ^{13}C e entre 1500 a 3500 para o ^{29}Si .

4.8.9. Medidas de adsorção de nitrogênio

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.

4.8.10. Espectrofotometria de absorção atômica

As quantidades de íons de cobre (II) inicial e após a adsorção foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908 A.

Capítulo V

Resultados e Discussão

5.0. Resultados e Discussão

5.1. Composição química

A composição química da montmorillonita-KSF está apresentada na Tabela 5.1. A partir destes dados, a fórmula química foi calculada tomando por base a unidade $O_{20}(OH)_4$ cujo resultado foi $[Si_{7,99}Al_{0,01}][Al_{8,87}Fe_{1,25}Mg_{1,64}]O_{20}(OH)_4[Na_{0,047}K_{0,061}Ca_{0,144}]$. Estes dados revelam uma pequena quantidade de alumínio em sítio tetraédrico e as substituições de ferro e magnésio nos sítios octaédricos ocupados por alumínio [NEWMAN, 1987].

Tabela 5.6. Composição química da montmorillonita-KSF.

Constituinte	Percentual
SiO ₂	45,9
Al ₂ O ₃	14,4
Fe ₂ O ₃	3,18
CaO	0,39
Na ₂ O	0,14
K ₂ O	0,28
MgO	3,17
Perda ao fogo	31,7

5.2. Medidas de adsorção de nitrogênio e capacidade de troca catiônica

A caracterização da KSF-Na⁺ foi realizada pela adsorção de N₂. A partir da isoterma de adsorção determinou-se a área superficial pelo método BET que foi de 128 m² g⁻¹.

A capacidade de troca catiônica da KSF-Na⁺ foi determinada através da análise elementar de CHN apresentando um valor de 60 meq/100 g.

5.3. Cloração da KSF-Na⁺ com cloreto de tionila e suas reações subseqüentes com diaminas (H₂N(CH₂)_nNH₂) n = 2, 4 e 6

5.3.1. Análise elementar

A análise elementar de cloro é extremamente importante para determinar quantitativamente a cloração da KSF-Na⁺, cujo resultado foi de 0,97 mmol g⁻¹ de átomos de cloro imobilizados na KSF-Na⁺. Este teor é muito próximo do obtido para organofuncionalização da ligação covalente do cloropropil através da silanização da sílica gel [AIROLDI e ARAKAKI, 2002].

Na reação de cloração ocorre a formação da ligação covalente Si-Cl em substituição dos grupos silanóis do argilomineral. Nesta modificação foi sugerida a seguinte reação de cloração e as suas reações subseqüentes com as diaminas, conforme apresentado no esquema da Figura 5.1.

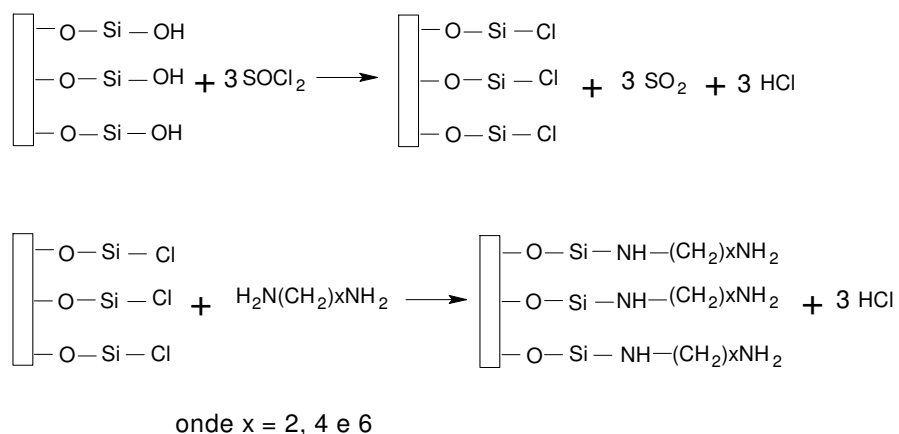


Figura 5.9. Esquema sugerido para reações de cloração e das subseqüentes com as diaminas.

Os resultados de análise CHN para o sólido precursor sem e com cloração após as reações com as diaminas estão nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente. Pelos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas superfícies modificadas foi possível determinar a quantidade

das moléculas orgânicas ligadas nas mesmas, estabelecerem as densidades dessas cadeias imobilizadas e comparar os dados das reações realizadas em meio aquoso e sem solvente.

Tabela 5.2. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de moléculas imobilizadas (Nf), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica da montmorillonita-KSF após as reações subseqüentes das diaminas.

Sólido	C%	H%	N%	Nf /mmolg ⁻¹	C/N (Exp)	C/N (Teo)
1KSF-C2	4,66	2,33	3,93	1,40	1,4	1,0
1KSF-C4	3,36	2,42	1,81	0,64	2,2	2,0
1KSF-C6	4,78	2,41	1,71	0,61	3,3	3,0
2KSF-C2	2,51	2,09	2,30	0,82	1,3	1,0
2KSF-C4	3,35	2,12	1,80	0,64	2,2	2,0
2KSF-C6	4,61	2,45	1,69	0,60	3,2	3,0

1-reação em meio aquoso e 2 - reação sem solvente

Tabela 5.3. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de moléculas imobilizadas (Nf), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica das matrizes cloradas após as reações subseqüentes das diaminas.

Sólido	C%	H%	N%	Nf /mmolg ⁻¹	C/N (Exp)	C/N (Teo)
1KSF-CIC2	2,28	2,06	2,40	0,86	1,1	1,0
1KSF-CIC4	3,49	2,00	1,77	0,63	2,3	2,0
1KSF-CIC6	5,28	2,17	1,66	0,59	3,7	3,0
2KSF-CIC2	2,29	1,85	2,09	0,75	1,2	1,0
2KSF-CIC4	3,35	2,12	1,80	0,64	2,2	2,0
2KSF-CIC6	6,15	2,08	1,84	0,66	3,9	3,0

1-reação em meio aquoso e 2 - reação sem solvente

A amostra KSF-Na⁺ e clorada após as reações com as diaminas em meio aquoso torna-se mais efetiva, apesar das quantidades imobilizadas serem bem próximas.

As relações C/N teóricas e experimentais sugeriram que a estrutura das moléculas imobilizadas foi conservada após a interação com a matriz KSF-Cl. Para as reações subseqüentes com as diaminas notou-se que a quantidade de nitrogênio decresceu à medida que aumentou a cadeia orgânica, seguindo a ordem: 1KSF-CIC2 > 1KSF-CIC4 > 1KSF-CIC6 e 2KSF-CIC2 > 2KSF-CIC4 ~ 2KSF-CIC6 tanto para reações com e sem solvente. Uma exceção ocorreu para os sólidos funcionalizados 1KSF-CIC6 e 2KSF-CIC6 cujas razões C/N teóricas e experimentais apresentaram uma certa discrepância, que foi atribuída à presença de vestígios de solvente usado na lavagem das amostras.

De forma semelhante, os sólidos derivados da reação da KSF sem cloração com as diaminas mostraram uma quantidade de nitrogênio decrescente seguindo a ordem: 1KSF-C2 > 1KSF-C4 > 1KSF-C6 e 2KSF-C2 > 2KSF-C4 > 2KSF-C6, tanto para reações com e sem solvente, respectivamente.

Os melhores resultados foram para as amostras 1KSF-CIC2 e 2KSF-CIC2, apresentando 0,86 e 0,75 mmol g⁻¹, enquanto que as amostras 1KSF-C2 e 2KSF-C2 foram de 1,40 e 0,82 mmol g⁻¹, cuja cadeia orgânica é menor e, isto pode de certa forma estar relacionado a um menor impedimento estérico.

Conforme os resultados apresentados da KSF-Na⁺ e da clorada com as diaminas é possível concluir que as rotas sintetizadas são favoráveis na imobilização das diaminas sem interferência aparente da cloração, tendo em vista que não houve aumento no teor de grupos ancorados.

5.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da KSF-Na⁺, KSF-Cl e dos sólidos resultantes das reações subseqüentes com as diaminas em meio aquoso e sem solvente apresentaram absorções similares, respectivas ao esqueleto inorgânico cujas absorções são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Absorções relativas atribuídas aos grupos presentes no esqueleto inorgânico da KSF-Na⁺.

Bandas	Faixa de Absorção (cm⁻¹)
Estiramento da camada octaédrica Al ₂ (OH)	3645-3616
Estiramento OH da água	3468-3428
Deformação Angular da água	1641-1622
Estiramento da camada tetraédrica (Si-O-Si)	1044-1035
Deformação da camada octaédrica Al ₂ (OH)	919-902
Vibração estrutural (Al-Mg-OH)	841-821
Deformação da ligação (Al-O-Si)	525-518
Deformação da ligação (Si-O-Si)	480-464

A banda característica para o sólido clorado deve aparecer na faixa de 660-560 cm⁻¹ atribuída ao estiramento do grupo Si-Cl [LIN-VIEN et al, 1991]. No entanto, esta absorção coincide com outras referentes às vibrações dos grupos do esqueleto inorgânico. Portanto, não se pode inferir quanto à efetividade da cloração tomando por base a espectroscopia na região do infravermelho

Para as reações subseqüentes do sólido clorado em meio aquoso, foram identificadas bandas muito fracas adjacentes em 2942 e 2869 cm⁻¹, enquanto que na reação sem solvente as bandas ocorreram em 2941 e 2864

cm^{-1} as quais foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos (CH_2). Outros picos na faixa de 1507 e 1458 cm^{-1} e 1511 e 1448 cm^{-1} foram associados à deformação assimétrica e simétrica da amina (NH_2) nas reações em meio aquoso e sem solvente, respectivamente. Os picos de baixa intensidade no intervalo de 1378 - 1395 cm^{-1} relativos ao estiramento da ligação C-N. A banda em torno de 1711 cm^{-1} foi referente a ligação do grupo C=O do dimetilformamida remanescente [LIN-VIEN et al, 1991], sugeriram imobilização dos grupos orgânicos conforme os espectros apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3.

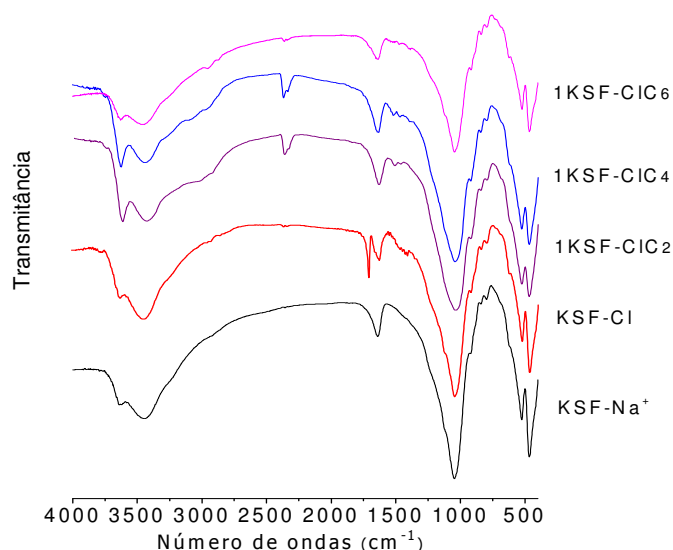


Figura 5.2. Espectros na região de infravermelho da KSF-Na^+ , KSF-Cl e dos sólidos clorados após reações com diaminas em meio aquoso.

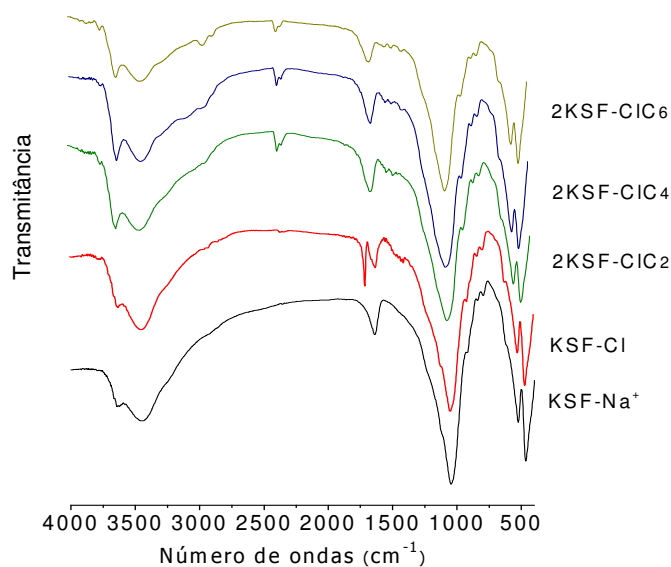


Figura 5.3. Espectros na região do infravermelho da KSF-Na⁺ e dos sólidos clorados após reações com diaminas sem solvente.

5.3.3. Difratogramas de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram utilizados na identificação, classificação e verificação da cristalinidade do argilomineral estudado. Cada espécie de mineral argiloso é caracterizada por um tipo particular de estrutura e de espaço interlamelar. Foram detectados picos em valores de $2\theta=6,05^\circ$ correspondendo ao plano (001), $2\theta=19,8^\circ$ do plano (020) e o pico em $2\theta=35,1^\circ$ do plano (006) ambos para a montmorillonita, correspondendo as distâncias interplanares de 1450, 448 e 255 pm, que são características da KSF-Na⁺ [BRINDELY E BROWN, 1980].

Com o auxílio do programa computacional Peak Fit, foi possível analisar as modificações na organização da estrutura do argilomineral KSF-Na⁺, clorado e dos imobilizados estudando a amplitude, a largura a meia altura (FWHM), área analítica e cristalinidade relativa do pico 001, conforme os resultados apresentados na Tabela 5.5.

Os difratogramas de raios-X estão apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5 para a KSF-Na⁺, KSF-Cl e para os sólidos obtidos pelas suas reações subsequentes com as diaminas.

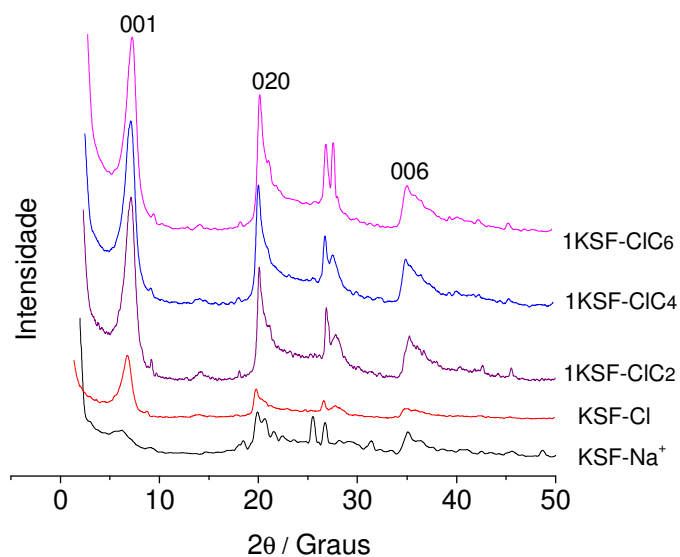


Figura 5.4. Difratoogramas de raios-X da KSF-Na⁺, KSF-Cl e dos sólidos após reações com diaminas em meio aquoso.

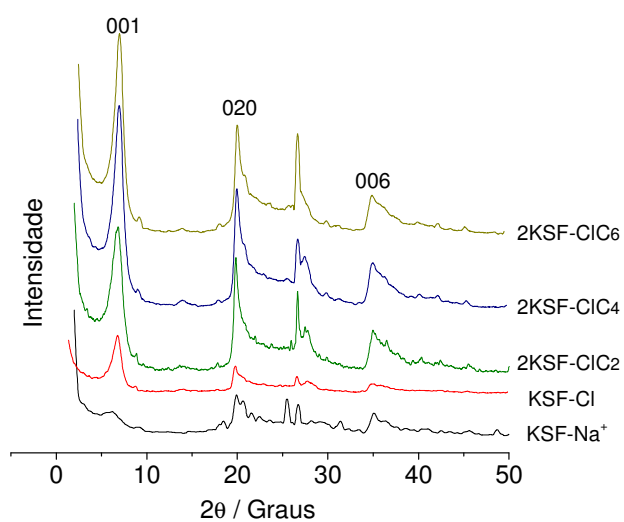


Figura 5.5. Difratoogramas de raios-X da KSF-Na⁺, KSF-Cl e dos sólidos após reações com diaminas sem solvente.

Tabela 5.5. Dados de amplitude, largura a meia altura (FWHM), área analítica do pico 001 e cristalinidade relativa da KSF-Na⁺ e de suas formas modificadas quimicamente.

Superfície	2 θ /Graus	d(pm)	Área Analítica	Amplitude	FWHM	CR (%)
KSF-Na ⁺	6,05	1450	105,95	52,94	0,79	0
KSF-Cl	6,54	1350	448,03	286,39	0,62	29,54
1KSF-CIC2	6,52	1350	1284,88	843,00	0,60	100
1KSF-CIC4	6,70	1310	738,97	673,55	0,44	78,55
1KSF-CIC6	6,63	1330	488,07	509,66	0,38	57,80
2KSF-CIC2	6,84	1290	709,15	581,91	0,48	66,95
2KSF-CIC4	6,58	1340	701,73	692,10	0,40	80,90
2KSF-CIC6	6,62	1330	813,79	812,78	0,39	96,17

1 – reação em meio aquoso e 2 – reação sem solvente

Observou-se na Tabela 5.5, o espaçamento basal da KSF-Na⁺ de 1450 pm diminuindo após as reações, o que indica uma ligeira contração das camadas dos sólidos modificados.

Para amostra KSF-Cl percebeu-se um aumento na cristalinidade (CR), área analítica, na amplitude e uma diminuição na largura a meia altura do pico comparado ao da KSF-Na⁺, indicando um acréscimo na organização estrutural do sólido clorado.

Para reações subseqüentes com as aminas foram observadas mudanças na intensidade dos picos. Nas reações em meio aquoso e sem solvente, a cristalinidade relativa (CR), área analítica e amplitude aumentaram significativamente em comparação ao suporte clorado. Para estas amostras sugeriu-se que houve um aumento na cristalinidade e organização da estrutura dos sólidos após a imobilização dos grupos orgânicos.

A largura a meia altura (FWHM), diminuiu à medida que aumentou a cadeia orgânica nos suportes, indicando uma maior organização a longo alcance, apresentando valores de $0,38^\circ$ e $0,39^\circ$ para as amostras 1KSF-CIC6 e 2KSF-CIC6. A cristalinidade relativa (CR) nas reações sem solvente melhorou com o aumento das moléculas orgânicas. Por outro lado, nas reações em meio aquoso, a cristalinidade diminuiu à medida que aumentou a cadeia orgânica.

5.3.4. Análise termogravimétrica

O comportamento térmico foi acompanhado através das curvas termogravimétricas com o objetivo de informar como varia a estabilidade térmica das diversas matrizes. Esses resultados foram utilizados em combinação com os dados da análise elementar para confirmação das reações sugeridas.

Para o argilomineral KSF- Na^+ , a curva termogravimétrica apresentou duas etapas de perda de massa correspondente a 9,9 % na faixa de 299-427 K sendo atribuída à eliminação das águas de adsorção e mais 5,8 % na faixa de 427-1045 K devido tanto à eliminação das águas de coordenação presentes no espaço interlamelar e da eliminação gradativa das hidroxilas estruturais da KSF- Na^+ [SHIRINI et al, 2011], conforme ilustra a Figura 5.6.

Também na Figura 5.6 encontra-se a curva termogravimétrica da KSF-Cl mostrando que ocorreram quatro eventos de perda de massa. O primeiro de 4,4%, entre 299-343 K, referente apenas saída de água fisisorvida. O segundo evento de decomposição entre 343-568 K com uma perda de massa de 22,5% atribuída à eliminação das águas de coordenação, solvente remanescente e saída parcial do HCl. O terceiro evento corresponde à decomposição do HCl no intervalo de 568-728 K com uma perda de massa

de 4,63% e um quarto evento em 728-1122 K com saída de 4,39% atribuído à desidroxilação dos grupos silanóis da estrutura do argilomineral.

Para os substratos 1KSF-CIC2, 1KSF-CIC4 e 1KSF-CIC6 foram detectadas três etapas de degradação térmica, sendo a primeira perda de massa de 10,23, 8,25 e 8,0%, respectivamente relativas à eliminação de águas adsorvidas e da águas de coordenação mais fortemente ligadas aos cátions octaédricos. A segunda perda de 2,17, 1,13 e 0,90% sendo designada a saída parcial das moléculas orgânicas e a última perda de massa de 9,02, 11,14 e 11,55%, foi relacionada à decomposição dos grupos orgânicos e da desidroxilação dos grupos silanóis da rede inorgânica, como representado na Figura 5.6.

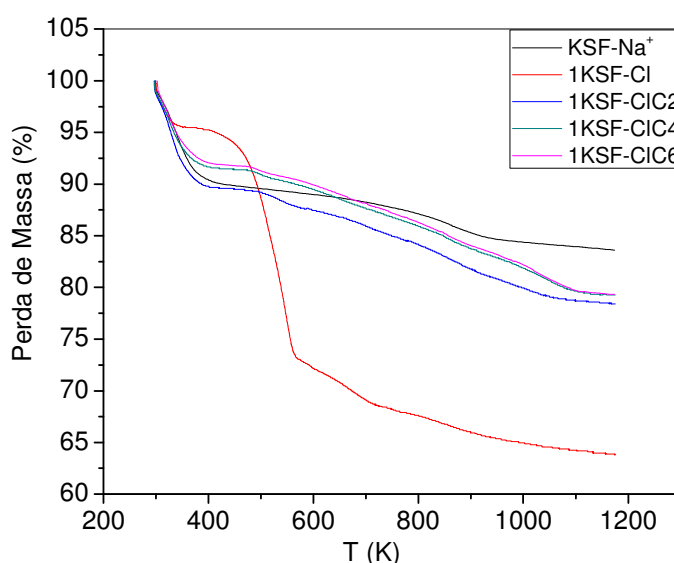


Figura 5.6. Curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺, KSF-Cl e das suas formas modificadas organicamente em meio aquoso.

Os suportes obtidos sem solvente, 2KSF-CIC2, 2KSF-CIC4 e 2KSF-CIC6 apresentaram também três fases de decomposição sendo a primeira de 9,57, 8,25 e 5,44%, respectivamente que foi atribuída à saída de águas fisisorvidas e de coordenação, ilustrado na Figura 5.7. A segunda perda de

1,74, 1,03 e 5,09% para 2KSF-CIC2, 2KSF-CIC4 e 2KSF-CIC6 simultaneamente, foi devida a saída parcial dos grupos orgânicos. A quarta perda de massa de 9,46, 11,0 e 9,92% para 2KSF-CIC2, 2KSF-CIC4 e 2KSF-CIC6 respectivamente, foram relacionadas à decomposição dos grupos orgânicos remanescente e da desidroxilação dos grupos silanóis da estrutura inorgânica.

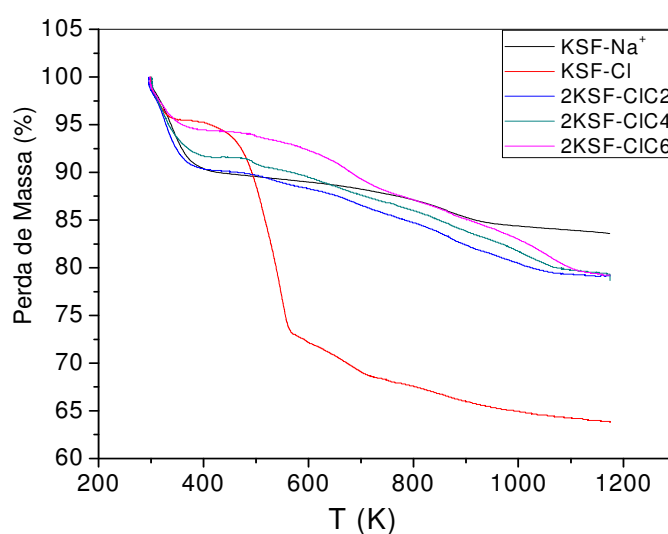


Figura 5.7. Ilustração das curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺, KSF-Cl e das suas formas modificadas organicamente sem solvente.

Na Tabela 5.6 estão compreendidos todos os dados obtidos da análise térmica para os sólidos analisados em meio aquoso e sem solvente.

Tabela 5.6. Dados derivados das curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺, KSF-Cl e das suas formas modificadas organicamente.

Sólido	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)
KSF-Na ⁺	9,9	299-427
	5,8	427-1045
KSF-Cl	4,36	299-343
	22,5	343-568
	4,63	568-728
	4,39	728-1122
1KSF-CIC2	10,2	297-397
	2,17	397-584
	9,02	584-1138
1KSF-CIC4	8,25	297-401
	1,13	401-525
	11,1	525-1129
1KSF-CIC6	8,0	302-408
	0,9	408-514
	11,6	514-1126
2KSF-CIC2	9,57	297-393
	1,74	393-564
	9,46	564-1121
2KSF-CIC4	8,25	302-408
	1,03	408-515
	11,0	515-1139
2KSF-CIC6	5,44	296-397
	5,09	397-698
	9,92	698-1139

5.4. Silanização da montmorillonita-KSF sódica com diferentes silanos

5.4.1. Análise elementar

O acompanhamento quantitativo das reações de silanização foi realizado a partir dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas superfícies organofuncionalizadas. Seguindo estes dados foi possível determinar a quantidade e a densidade de moléculas orgânicas ancoradas. Os resultados de análise CHN estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de grupos orgânicos ancorados (Nf), razões carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica para as superfícies KSF-N e KSF-NN.

Híbridos	C%	H%	N%	Nf /mmolg ⁻¹	C/N (Exp)	C/N (Teo)
KSF-N	5,46	2,16	2,06	1,47	3,1	3,0
KSF-NN	7,53	2,78	3,17	1,13	2,8	3,0

Pelas percentagens de carbono e nitrogênio, verificou-se que as quantidades de 1,47 e 1,13 mmol g⁻¹ de grupos aminopropil e propiletlenodiamino foram imobilizados, respectivamente. Os dados da razão (C/N) indicaram que as cadeias orgânicas do agente sililante mantiveram-se intactas sob as condições de síntese.

5.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho tanto da KSF-Na⁺ como das silanizadas KSF-N e KSF-NN foram semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica, como apresentado na Figura 5.8. As bandas em torno de 3630 cm⁻¹ foram atribuídas estiramento dos grupos

$\text{Al}_2(\text{OH})$ da camada octaédrica, enquanto que as bandas em volta de 3440 cm^{-1} foram designadas à vibração de estiramento das moléculas de águas de hidratação característica da KSF-Na^+ , da KSF-N e da KSF-NN , respectivamente. As bandas em torno de 1640 cm^{-1} foram associadas à deformação angular da molécula de água presente nos espectros estudados [MOLU e YURDAKOÇ, 2010, ZHANG et al, 2007]. As bandas próximo de 1040 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento da camada tetraédrica do grupo (Si-O-Si) e os picos em torno de 920 cm^{-1} são designadas a deformação da camada octaédrica do grupo $\text{Al}_2(\text{OH})$ [JUNG et al, 2003]. O grupo (Al-Mg-OH) em volta de 840 cm^{-1} é referente à vibração estrutural do argilomineral KSF-Na^+ e dos modificados. O grupo (Al-O-Si) em torno de 520 cm^{-1} e em 460 cm^{-1} relativo ao grupo (Si-O-Si) [MOLU e YURDAKOÇ, 2010, MADEJOVÁ et al, 2011]. Todos esses grupos são referentes à KSF-Na^+ , KSF-N e KSF-NN , respectivamente. Os picos em volta de 800 cm^{-1} foram atribuídos as deformações do grupo $\text{Mg}_2(\text{OH})$ da KSF-Na^+ , KSF-N e da KSF-NN , respectivamente [SHANMUGHARAJ et al, 2006].

Verificou-se ainda o aparecimento de duas novas bandas nas amostras silanizadas em volta de 2930 e 2859 cm^{-1} para a KSF-N e KSF-NN relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH_2) [PISCITELLI et al, 2010]. Para a KSF-Na^+ modificada com propiltilenodiamino surgiu uma nova banda de baixa intensidade em 1480 cm^{-1} atribuída à vibração de deformação do grupo N-H [LIN-VIEN et al, 1991].

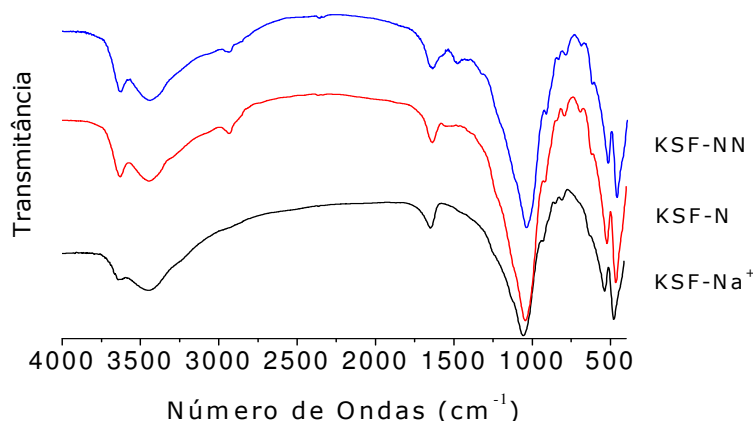


Figura 5.8. Espectros de transmissão na região do infravermelho da KSF-Na⁺, KSF-N e KSF-NN.

Após a reação de silanização, as bandas sofreram deslocamento para região de menor comprimento de onda com alteração na sua intensidade. Nesse caso, pode-se observar que as bandas em 3630 e 3626 cm⁻¹ da KSF-N e da KSF-NN, respectivamente diminuíram ligeiramente comparados a 3634 cm⁻¹ da KSF-Na⁺, isto pode ser atribuído à influência da ligação covalente entre o aminosilano e o grupo OH no Al₂(OH) [SHANMUGHARAJ et al, 2006]. As bandas em 1640, 1642 e 1637 cm⁻¹ referentes à deformação angular da água e as em 1044, 1042 e 1042 cm⁻¹ das vibrações de estiramento do grupo (Si-O-Si) deslocaram para menor frequência, respectivamente para KSF-Na⁺, KSF-N e KSF-NN. Esses resultados indicaram a presença da cadeia orgânica do agente sililante incorporados na estrutura inorgânica da KSF-Na⁺.

5.4.3. Difractogramas de raios-X

Os difratogramas de raios-X da KSF-Na⁺ e das modificadas com os grupos aminoaquilsilanos estão apresentados na Figura 5.9. Para as

amostras resultantes da silanização foram observadas mudanças na intensidade dos picos sugerindo que houve alteração na cristalinidade dos sólidos após as reações de imobilização.

Os difratogramas mostraram a distância do primeiro pico passando para os valores de 2θ para $4,76^\circ$ e $4,82^\circ$ indicando espaçamentos basais de 1850 e 1830 pm para os sólidos KSF-N e KSF-NN, respectivamente.

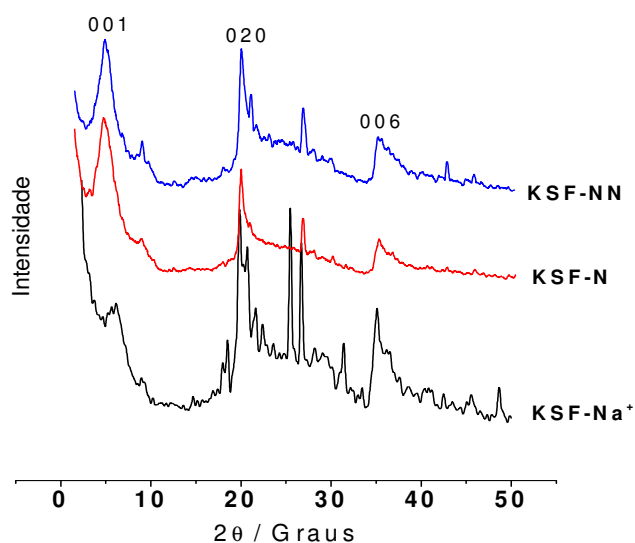


Figura 5.9. Representação do DRX da KSF-Na⁺, KSF-N e KSF-NN.

Os dados dos difratogramas foram tratados visando determinar as cristalinidades relativas dos sólidos conforme mostrado na Tabela 5.8. Observou-se que os valores da área analítica, da amplitude e da cristalinidade (CR) aumentaram em comparação a matriz inorgânica, indicando um acréscimo na cristalinidade e organização da estrutura dos híbridos após a imobilização dos agentes sililantes.

Tabela 5.8. Parâmetros de cristalinidade da KSF-Na⁺ e dos seus híbridos, no plano (001).

Híbridos	2 θ	d(pm)	Área Analítica	Amplitude	FWHM	CR (%)
KSF-Na ⁺	6,05	1450	105,95	52,94	0,79	0
KSF-N	4,76	1850	341,36	149,09	0,91	100
KSF-NN	4,82	1830	173,40	97,24	0,71	46,07

Os dados de análise elementar em conjunto com os espectros de infravermelho e os difratogramas de raios-X sugeriram que houve imobilização dos silanos na superfície e uma inserção no espaço interlamelar da KSF-Na⁺ mostrando a efetividade das reações.

5.4.4. Análise termogravimétrica

A Figura 5.10 mostra as curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺ e das formas silanizadas. A curva termogravimétrica da KSF-Na⁺ foi discutida anteriormente.

Para o sólido KSF-N, a curva TG apresentou quatro perdas sendo a primeira de 4,6 % na faixa de 301-404 K atribuída à saída de moléculas de águas adsorvidas. A segunda decomposição foi de 2,2% entre 404- 585 K relacionada à perda de água de coordenação e a saída parcial dos grupos orgânicos. A terceira decomposição de 3,7% referente aos grupos orgânicos e quarta perda de 7,3% da desidroxilação dos grupos hidroxilas.

Na superfície modificada KSF-NN ocorreram também quatro perdas. Uma primeira de 7,4% entre 303-436 K, referente à perda de moléculas de águas adsorvidas. Uma segunda perda de 2,5% entre 436-538 K devido à perda de águas de coordenação do argilomineral e saída parcial dos grupos orgânicos. Uma terceira perda de 5,4% entre 538-776 K foi atribuída à perda

de grupos orgânicos ancorados a matriz e uma quarta perda de 7,4% de 776-1154 K relativa à desidroxilação dos grupos silanóis remanescentes. Resumidamente infere-se que nos sólidos ocorreu um aumento de perda de massa total entre 300-1163 K de 15,7, 17,8 e 22,7% para KSF-Na⁺, KSF-N e KSF-NN, respectivamente conforme mostrado na Tabela 5.9. Observou-se ainda para os dois híbridos que ocorreu uma diminuição na termodecomposição no intervalo de 301-436 K referente à saída de água. Isto é esperado, porque à reação do agente sililante ocorre com as hidroxilas superficiais e nas reações há deslocamento de água tendo em vista que os sólidos organofílicos são mais hidrofóbicos do que a matriz KSF-Na⁺.

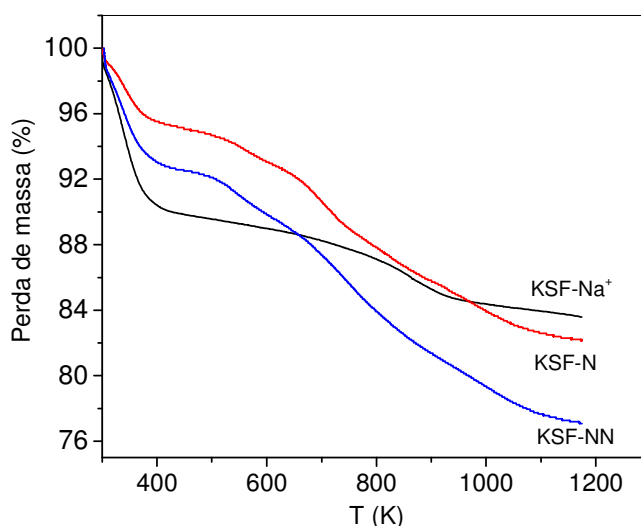


Figura 5.10. Curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺, KSF-N e KSF-NN.

Tabela 5.9. Percentual da decomposição térmica da KSF-Na⁺ e dos seus híbridos.

Híbridos	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)
KSF-Na ⁺	9,9	299-427
	5,8	427-1045
KSF-N	4,6	301-404
	2,2	404-585
	3,7	585-732
	7,3	732-1163
	7,4	303-436
KSF-NN	2,5	436-538
	5,4	538-776
	7,4	776-1154

O conjunto de dados obtidos pela análise termogravimétrica foi comparado com os teores de carbonos obtidos pela análise elementar conforme ilustra a Figura 5.11. Observa-se uma dependência entre a perda de massa e a quantidade de carbono ancorada. Portanto, a amostra KSF-NN mostrou a maior quantidade de moléculas orgânicas na superfície, conseqüentemente apresentou uma maior perda de massa comparada ao suporte KSF-N.

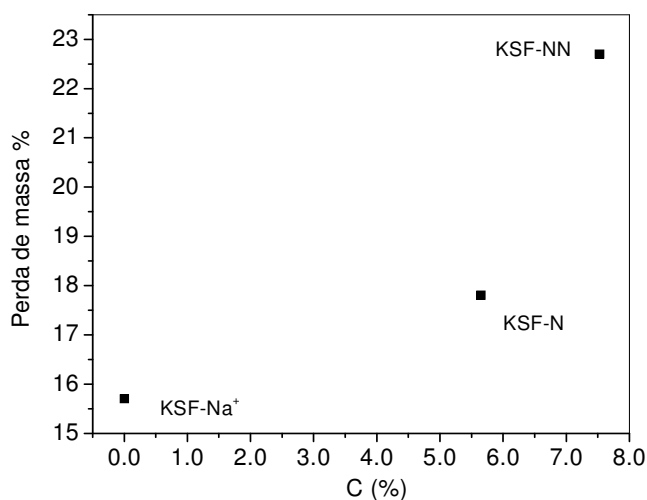


Figura 5.11. Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elemental para KSF-Na⁺ e suas formas organicamente modificadas.

5.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 5.12 estão às imagens de MEV das partículas da KSF-Na⁺ e suas formas silanizadas mostrando que não ocorreu mudança perceptível na textura dos sólidos. As imagens indicam que a morfologia das partículas em forma de placas empilhadas foram mantidas após as silanizações.

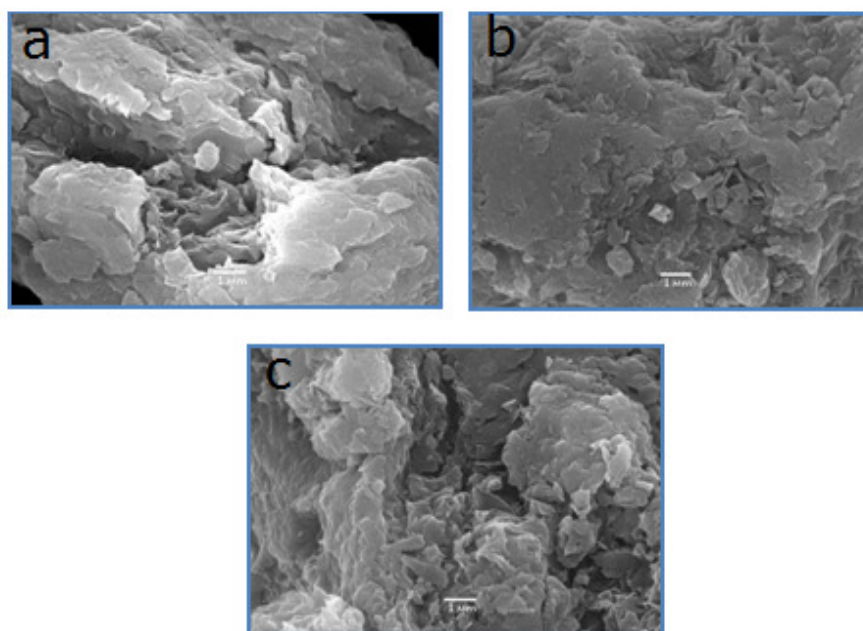


Figura 5.12. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da a) KSF-Na⁺, b) KSF-N e c) KSF-NN.

5.4.6. Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹Si e ¹³C

Os espectros de RMN de ²⁹Si e ¹³C foram obtidos a fim de determinar a vizinhança química dos átomos de Si e C nos sólidos e auxiliar a elucidar o mecanismo da silanização.

O espectro de RMN de ²⁹Si corrobora sobre o ambiente em volta dos átomos de silício que compõem a estrutura inorgânica da rede e o ambiente em torno dos grupos pendentes presos ao silicato para os suportes modificados. As espécies Q de silício da estrutura do argilomineral sem conter qualquer molécula orgânica imobilizada na superfície estão apresentadas na Figura 5.13. As espécies Q são esperadas terem o deslocamentos na faixa de -107 a -111, -93 a -101, -82 a -91 ppm, respectivamente para Q⁴, Q³ e Q² [ZENDRI et al, 2004].

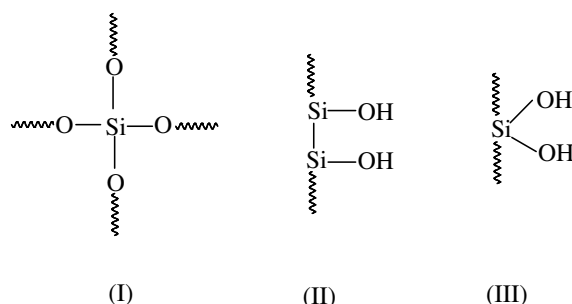


Figura 5.13. Estruturas das espécies químicas de silício em redes inorgânicas: Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).

A reação da $KSF-Na^+$ com o alcóxissilano levam ao surgimento de novos picos relativos à presença de silício ligado a um radical orgânico como consequência da imobilização do aminossilano. As novas formas de silício dependerão da maneira como o alcóxissilano possa estar ligado à superfície que são as formas mono, bi e tridentadas representadas por T^1 , T^2 e T^3 ilustrados na Figura 5.14. Em princípio essas espécies são esperadas terem deslocamento químico de $-49,8$ a $-50,5$; $-57,0$ a $-58,0$ e $-65,0$ a $-67,0$ ppm, respectivamente.

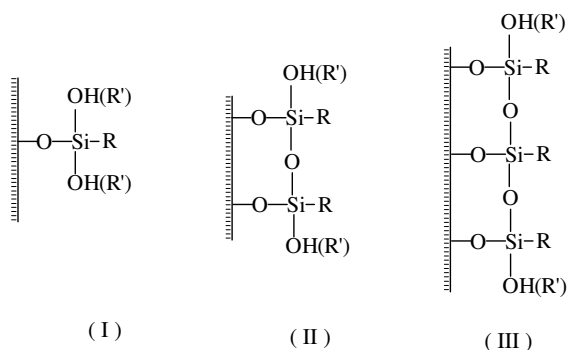


Figura 5.14. Estruturas das espécies químicas do silício T: T^1 (I), T^2 (II) e T^3 (III) em que R e R' são radicais orgânicos.

Na $KSF-Na^+$ houve a presença de dois sinais em -94 e -110 ppm atribuídos a grupos Q^3 e Q^4 , respectivamente [ZENDRI et al, 2004] conforme Figura 5.15. Após a silanização com o propiletlenodiaminotrimetoxissilano,

surgiu um pico em -67 ppm referente a espécie T³ [SHANMUGHARAJ et al, 2006, SILVA et al, 2011].

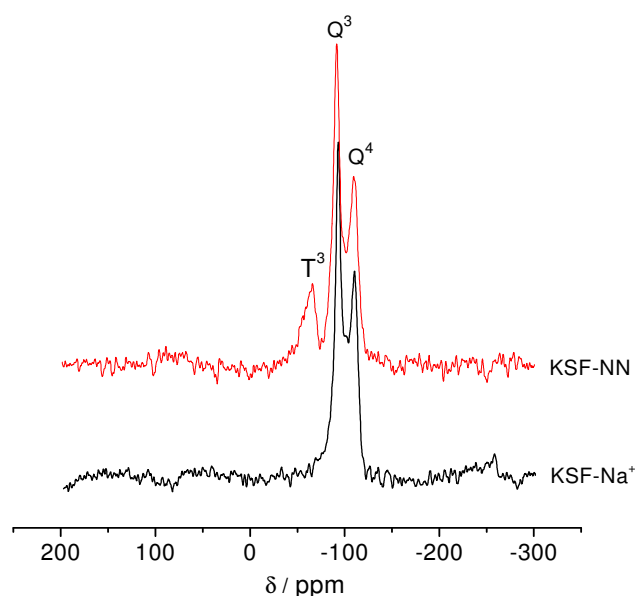


Figura 5.15. Espectros de RMN ²⁹Si da KSF-Na⁺ e sua forma silanizada KSF-NN.

Os dados dos espectros de RMN de ²⁹Si sugeriram que a imobilização da KSF-NN aconteceu de forma tridentada.

As informações obtidas pela análise elementar conjuntamente com os espectros de infravermelho, os difratogramas de raios-X e RMN de ²⁹Si indicaram que a modificação química da KSF-Na⁺ com o propiletlenodiaminotrimetoxisilano, ocorreu de forma efetiva.

No espectro de RMN de ¹³C foram detectados seis picos referentes aos carbonos da estrutura química da KSF-NN. O espectro mostrou um sinal associado ao grupo metoxila em 49,8 ppm e os picos em 40,9 e 22,1 ppm atribuídos aos carbonos 4 e 5, 2 e 3, respectivamente. O carbono 1 está ligado diretamente ao átomo de silício apresentando um sinal em 11,0 ppm, reforçado a imobilização do agente sililante na KSF-Na⁺, como representado na Figura 5.16.

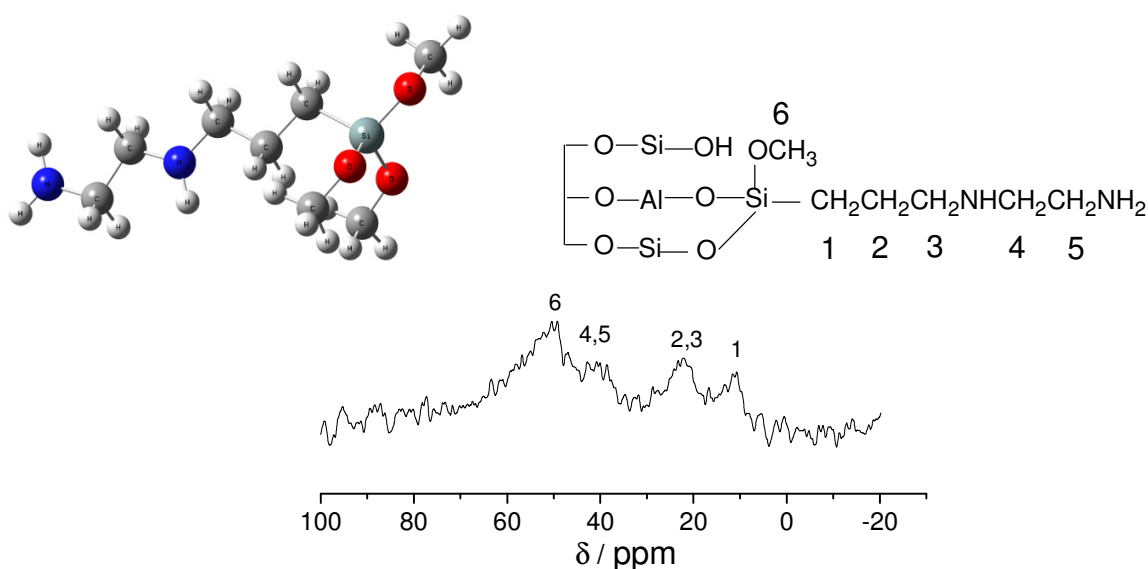


Figura 5.16. Espectro de RMN de ^{13}C da matriz KSF-NN.

5.5. Reações da KSF-Na^+ com diaminas de cadeia crescente $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n=8, 9, 10$ e 12)

5.5.1. Análise elementar

Os dados da análise elementar dos suportes modificados permitiram encontrar a quantidade de moléculas orgânicas ancoradas na matriz inorgânica e confrontar as relações C/N teórica e experimental alcançadas após as reações, conforme representado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Dados de análise elementar de C,H,N, quantidade de grupos orgânicos imobilizados Nf e razões C/N experimental e teórica das amostras modificadas com diaminas de cadeia crescente.

Amostras	C%	H%	N%	Nf/ mmolg^{-1}	C/N (Exp)	C/N (Teo)
KSF-C8	6,06	1,48	1,51	0,56	4,5	4,0
KSF-C9	7,98	1,69	1,83	0,65	5,1	4,5
KSF-C10	6,36	1,61	1,28	0,46	5,7	5,0
KSF-C12	9,04	1,71	1,49	0,53	7,0	6,0

Percebeu-se que amostra KSF-C9 apresentou a maior incorporação dos grupos orgânicos na KSF-Na⁺. A razão teórica e experimental apresenta uma diferença, isto pode ser devido à solvente remanescente usado na lavagem das amostras.

5.5.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As absorções relativas à KSF-Na⁺ já foram discutidas anteriormente, comparando com as amostras modificadas, podemos observar o surgimento de novas bandas, confirmando o ancoramento dos grupos orgânicos na KSF-Na⁺. A Figura 5.17 ilustra os espectros de infravermelho, enquanto a Tabela 5.11 mostra as novas bandas e os valores das suas respectivas absorções dos suportes híbridos.

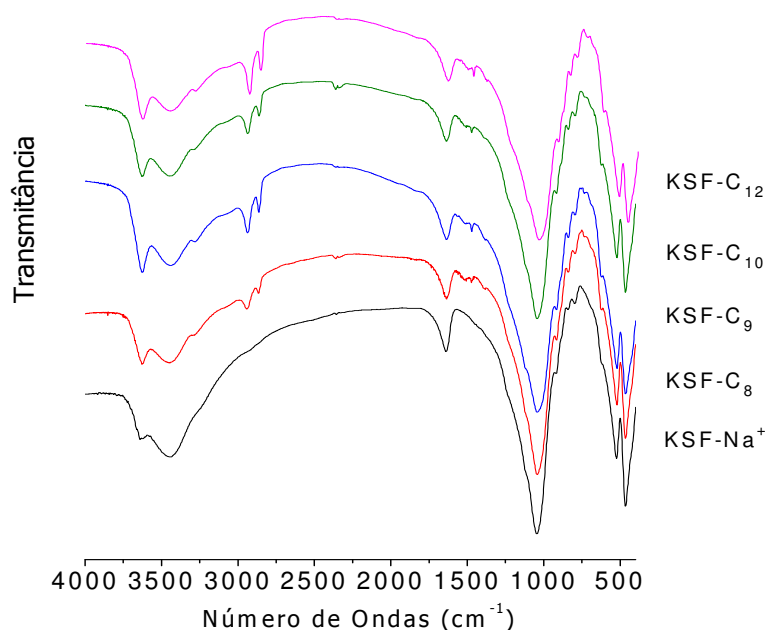


Figura 5.17. Espectros de infravermelho da KSF-Na⁺ e dos híbridos.

Tabela 5.11. Absorções relativas dos suportes híbridos [LIN-VIEN,1991].

Amostras	Bandas	Absorção
	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂)	2940 e 2863 cm ⁻¹
KSF-C8	Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	1514 e 1473 cm ⁻¹ 1387 cm ⁻¹
	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂)	2933 e 2863 cm ⁻¹
KSF-C9	Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	1511 e 1472 cm ⁻¹ 1391 cm ⁻¹
	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂)	2936 e 2863 cm ⁻¹
KSF-C10	Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	1509 e 1471 cm ⁻¹ 1393 cm ⁻¹
	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂)	2933 e 2855 cm ⁻¹
KSF-C12	Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	1507 e 1470 cm ⁻¹ 1387 cm ⁻¹

5.5.3. Difratogramas de raios-X

Os difratogramas da KSF-Na⁺ e das diaminas neutras de cadeia crescente estão ilustrados na Figura 5.18. Nas reações com as diaminas neutras foram observadas alterações na intensidade dos picos comparados a KSF-Na⁺. Nos novos sólidos ocorreu um decréscimo na distância (d), como analisada na Tabela 5.12, sugerindo uma leve contração das lamelas dos sólidos organofílicos. Isto pode indicar que a entrada dos grupos orgânicos envolveu o deslocamento de água interlamelar justificando a contração.

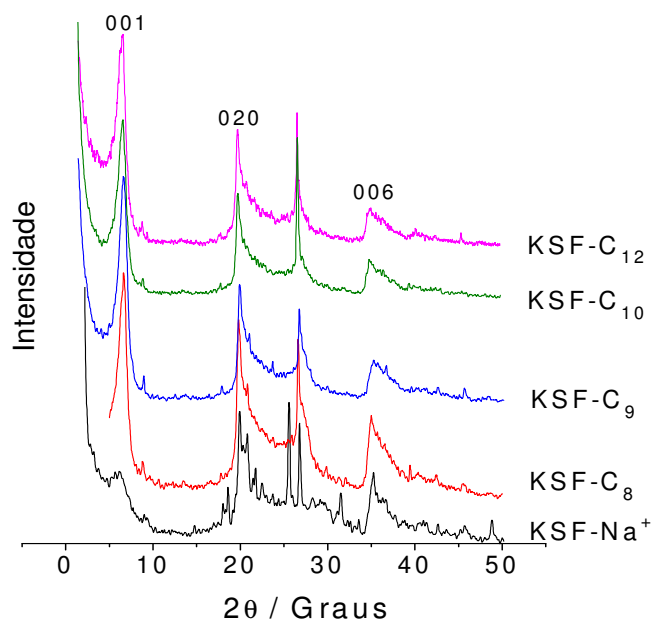


Figura 5.18. Difratomogramas da KSF-Na⁺ e suas formas modificadas com diaminas de cadeia crescente.

Os novos sólidos apresentaram um aumento na cristalinidade relativa (CR), na área analítica e na amplitude, e uma diminuição na largura a meia altura do pico comparado a KSF-Na⁺, indicando um acréscimo na cristalinidade e na organização estrutural dos sólidos organofílicos, conforme resultados ilustrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Parâmetros dos picos 001 da série de amostras derivadas das aminas de cadeia crescente.

Amostras	2θ	d(pm)	Área Analítica	Amplitude	FWHM	CR (%)
KSF-Na ⁺	6,05	1450	105,95	52,94	0,79	0
KSF-C8	6,61	1336	321,17	335,18	0,38	100
KSF-C9	6,61	1336	206,46	236,58	0,34	65,06
KSF-C10	6,64	1330	174,10	188,02	0,36	47,85
KSF-C12	6,66	1325	196,78	219,01	0,35	58,83

5.5.4. Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica da KSF-Na⁺ já foi discutida anteriormente. Para as amostras KSF-Na⁺ e as aminas de cadeia crescente encontram-se listadas na Figura 5.19 e Tabela 5.13.

Os sólidos modificados apresentaram quatro perdas de massa. A primeira de 4,91, 3,20, 4,94 e 2,86% de águas adsorvidas. A segunda etapa de perda de massa foi de 1,53, 1,60, 2,06 e 2,86% atribuídas as águas de coordenação. A terceira etapa de decomposição foi de 6,24, 8,51, 5,27 e 4,00% referente a eliminação parcial das moléculas orgânicas. A quarta decomposição foi de 7,60, 7,05, 8,34 e 11,94% devido o restante da saída dos grupos orgânicos e da desidroxilação dos silanóis presente na rede inorgânica nas amostras KSF-C8, KSF-C9, KSF-C10 e KSF-C12, respectivamente. Os valores mostraram uma alteração significativa na degradação térmica. A perda de massa total para os sólidos hidrofóbicos é de 15,7, 20,28, 20,36, 20,61 e 20,30% simultaneamente para KSF-Na⁺, KSF-C8, KSF-C9, KSF-C10 e KSF-C12.

Percebeu-se que nos híbridos ocorreram um decréscimo na perda de massa das águas fisisorvidas comparados com da KSF-Na⁺. Isto é esperado, porque à reação das diaminas neutras ocorre com deslocamento de água do argilomineral.

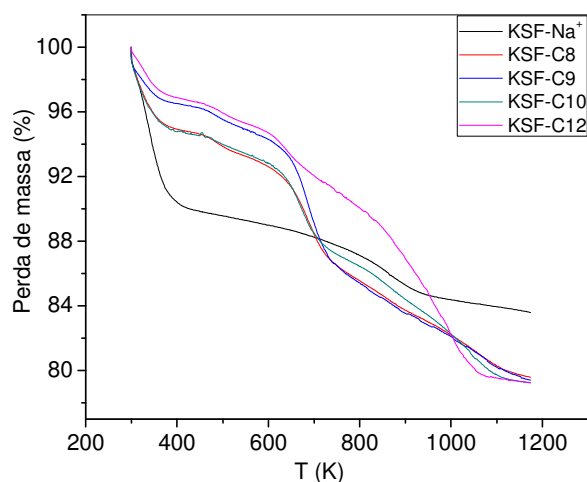


Figura 5.19. Curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺ e suas formas modificadas com diaminas de cadeia crescente.

Tabela 5.13. Dados das curvas termogravimétricas KSF-Na⁺ e das suas formas modificadas.

Amostras	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)
KSF-Na ⁺	9,90	299-427
	5,80	427-1045
KSF-C8	4,91	299-384
	1,53	384-522
	6,24	522-721
	7,60	721-1151
KSF-C9	3,20	299-368
	1,60	368-531
	8,50	531-744
	7,05	744-1156
KSF-C10	4,94	298-376
	2,06	376-585
	5,27	585-722
	8,34	722-1140
KSF-C12	2,86	299-378
	1,50	378-522
	4,00	522-725
	11,94	725-1084

5.5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das partículas da KSF-Na⁺ e suas formas modificadas com as diaminas de cadeia crescente estão representadas nas Figuras 5.20, indicando que não aconteceu alteração perceptível pelo MEV na textura dos sólidos após as reações de imobilização.

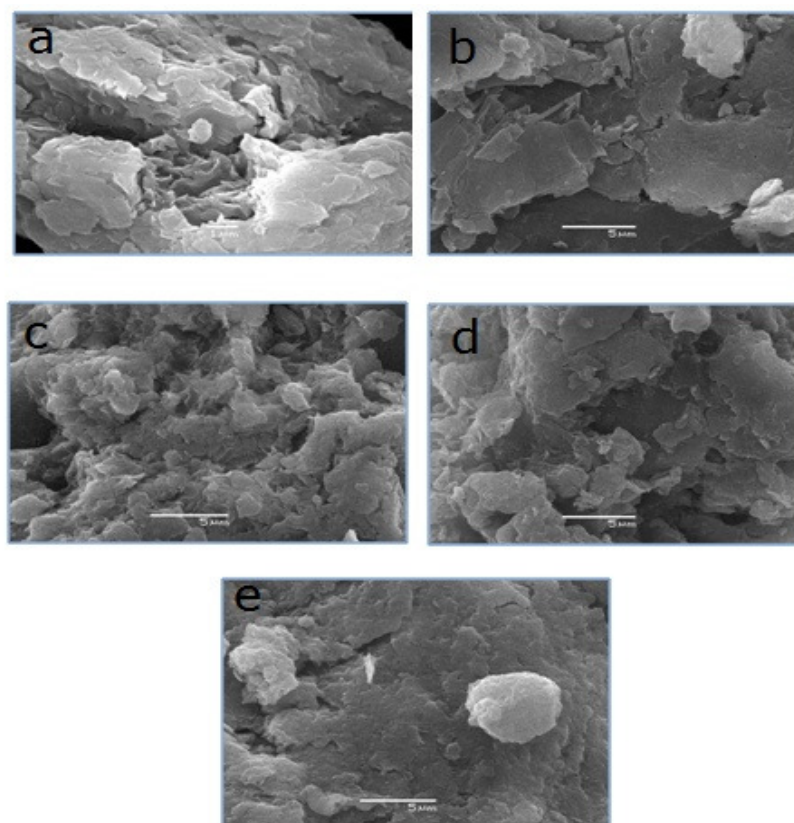


Figura 5.20. Microscopia eletrônica de varredura da a) KSF-Na⁺, b) KSF-C8, c) KSF-C9, d) KSF-C10 e e) KSF-C12.

5.6. Reação da KSF-Na⁺ com 1-dodecilamina

5.6.1. Análise elementar

Na Tabela 5.14 estão representadas as percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, como também as relações C/N. Os resultados mostraram que 2,12 mmolg⁻¹ de grupos dodecilamina interagiram com a

matriz. Este valor é muito superior à capacidade de troca catiônica da KSF-Na⁺ (60 meq/100g). Portanto, é concebível que, além do surfactante intercalado, ainda há muito surfactante ligado na superfície da KSF-Na⁺.

Tabela 5.14. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), quantidade de grupos orgânicos ancorados (Nf), razões C/N experimental e calculada para o sólido KSF-C12N.

Sólido	C%	H%	N%	Nf/mmolg ⁻¹	C/N(Exp)	C/N(Teo)
KSF-C12N	31,7	4,55	2,97	2,12	12,5	12,0

5.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho tanto da KSF-Na⁺ como da modificada foram semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica dos sólidos, como apresentado na Figura 5.21. Para o novo sólido verificou-se o aparecimento de duas novas bandas de alta intensidade em 2925 e 2859 cm⁻¹ relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH₂). Os picos de baixa intensidade em 1468 e 1378 cm⁻¹ é devido à presença do grupo (CH₂) e do C-CH₃ respectivamente, indicando a imobilização dos grupos orgânicos [LIN-VIEN et al, 1991].

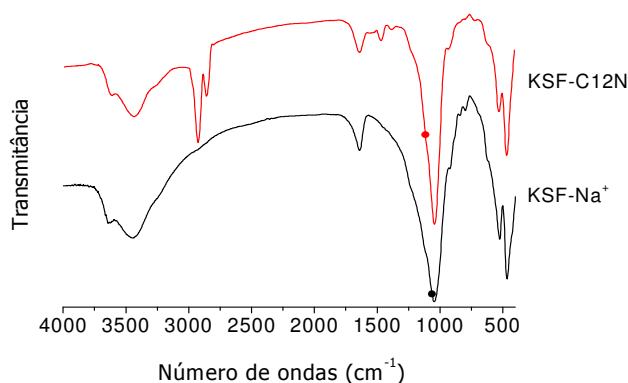


Figura 5.21. Espectros de infravermelho da KSF-Na⁺ e KSF-C12N.

5.6.3. Difractogramas de raios-X

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 5.22 apresentaram as difrações características da KSF-Na^+ [BRINDELY e BROWN, 1980] discutidos anteriormente, cuja distância basal foi de 1450 pm. Para o sólido KSF-C12N o valor foi para 1770 pm, indicando que ocorreu uma expansão no espaço interlamelar da KSF-Na^+ .

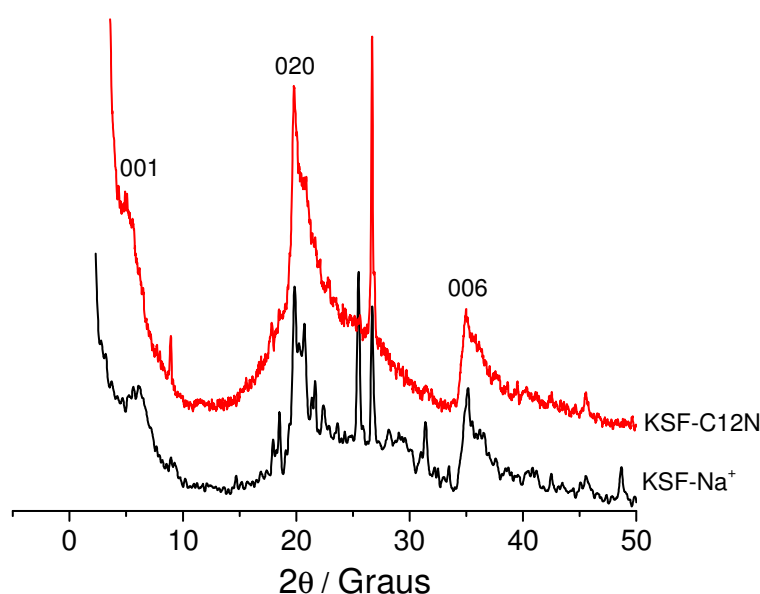


Figura 5.22. Difractogramas da KSF-Na^+ e KSF-C12N .

5.6.4. Análise termogravimétrica

Nas Figuras 5.23 e 5.24 e na Tabela 5.15 estão os dados das curvas termogravimétricas da KSF-Na^+ e KSF-C12N .

Na curva de TG/DTG da KSF-C12N foi detectada quatro etapas de decomposição. A primeira etapa de 1,18% entre 304-378 K devido à liberação de águas fisisorvidas. A segunda de 18,6% entre 378-533 K atribuídas à eliminação de águas de coordenação e a saída parcial das

moléculas orgânicas. A terceira decomposição em 6,17% no intervalo de 533-626 K atribuída à saída dos grupos orgânicos. A quarta decomposição de 12,1% na faixa de 626-775 K designada a desidroxilação dos silanóis. A KSF-Na⁺ apresentou uma perda de massa total de 15,7%, enquanto que na KSF-C12N corresponde a 38,1%, respectivamente.

A KSF-Na⁺ apresentou uma perda de massa total de 15,7%, enquanto que na KSF-C12N corresponde a 38,1%, respectivamente.

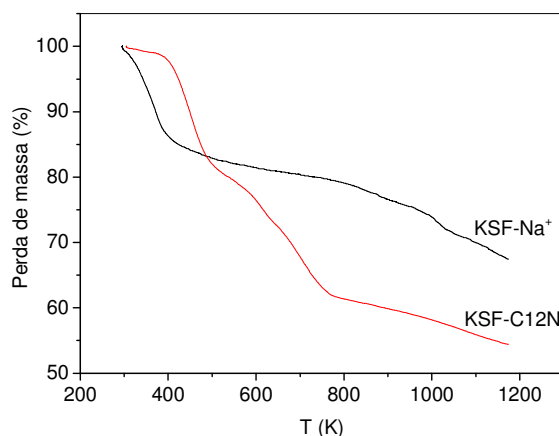


Figura 5.23. Curvas de TG da KSF-Na⁺ e KSF-C12N.

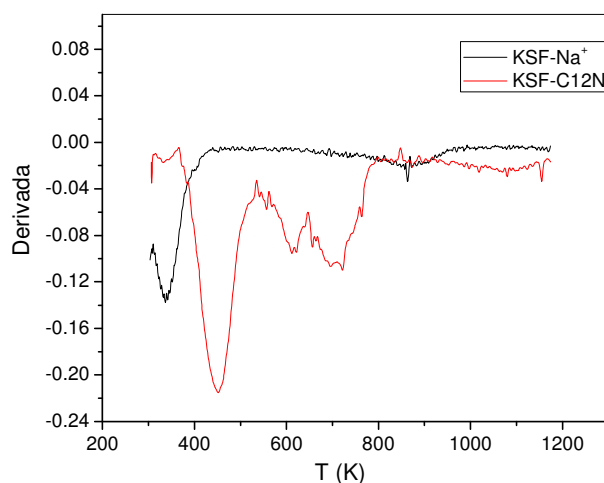


Figura 5.24. Curvas de DTG da KSF-Na⁺ e KSF-C12N.

Os valores de decomposição da KSF-Na⁺ e da KSF-C12N estão representados na Tabela 5.16.

Tabela 5.15. Percentual de decomposição da KSF-Na⁺ e KSF-C12N.

Amostras	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)
KSF-Na ⁺	9,9	299-427
	5,8	427-1045
KSF-C12N	1,18	304-378
	18,6	378-533
	6,17	533-626
	12,1	626-775

5.6.5. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas da KSF-Na⁺ e da KSF-C12N, sugeriu que não aconteceu mudança perceptível pelo MEV na textura dos sólidos em que se observa que o empilhamento das placas foi mantido após a modificação, como ilustrado na Figura 5.25.

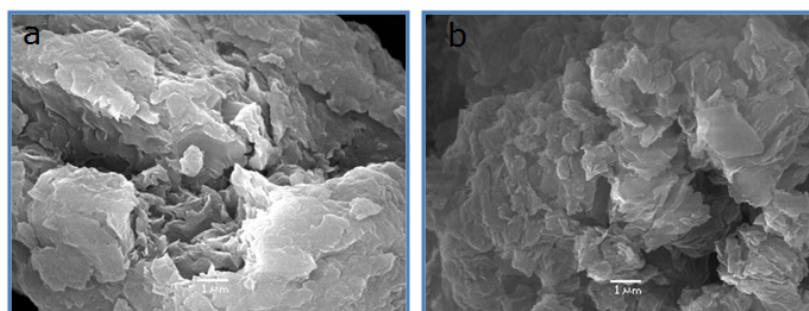


Figura 5.25. Micrografias dos sólidos a) KSF-Na⁺ e b) KSF-C12N, respectivamente.

5.6.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

No espectro de RMN de ^{13}C representado na Figura 5.26, a matriz KSF-C12N apresentou três picos referentes aos carbonos da molécula da dodecilamina, em 13,7; 23,0 e 32,3 ppm associados ao grupo metil da extremidade, metileno e $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, respectivamente [ZHANG et al, 2007].

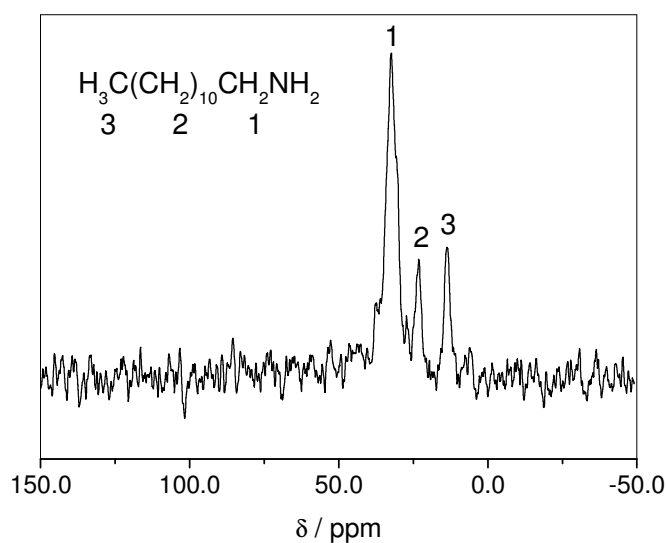


Figura 5.26. Espectro de RMN de ^{13}C da matriz KSF-C12N.

5.7. Adsorção de íons de cobre (II)

A modificação da superfície da KSF- Na^+ com moléculas contendo sítios ativos de natureza básica possibilitam que haja interação entre íons em meio aquoso. Neste trabalho foi investigado a interação entre íons de cobre (II) e o grupo amina da dodecilamina.

Os resultados da adsorção de cobre (II) (Figura 5.27) mostram que a saturação foi alcançada em todas as temperaturas, com desempenho melhor na temperatura de 303 K.

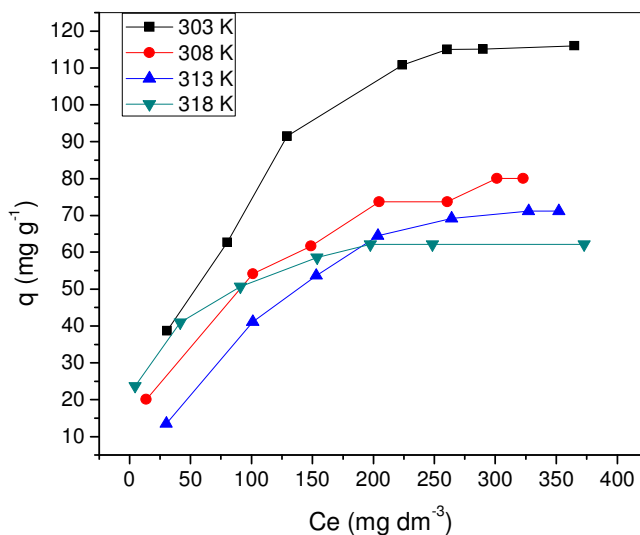


Figura 5.27. Isotermas de adsorção de cobre (II) em solução aquosa, na superfície KSF-C12N para diferentes temperaturas.

As isotermas obtidas do sólido KSF-C12N, nas diferentes temperaturas apresentaram apenas variação na intensidade de adsorção. Observou-se que com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição dos sítios de adsorção, conseqüentemente diminuiu a capacidade de adsorção, indicando que o processo adsorptivo é de natureza exotérmica.

As capacidades máximas (q) de adsorção de cobre (II) foram 115,0; 80,06; 71,16 e 62,26 mg g⁻¹ para as temperaturas de 303, 308, 313 e 318 K, respectivamente.

Os dados da adsorção de cobre (II) foram ajustados ao modelo de Langmuir, cujo gráfico de C_e/q contra C_e permite encontrar o coeficiente linear e angular da reta, conforme Figura 5.28.

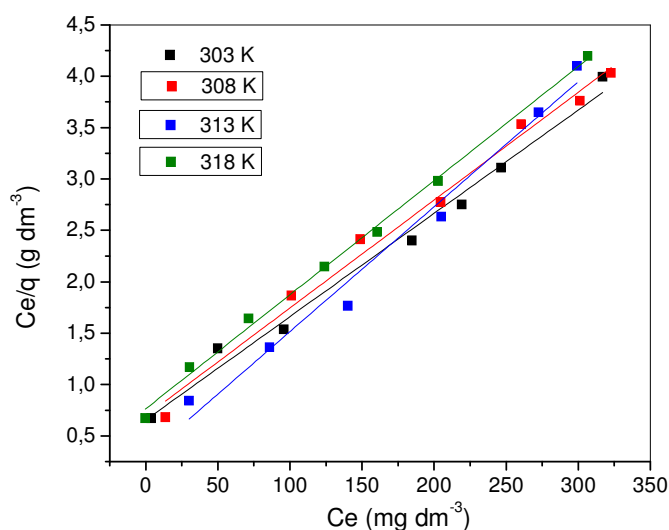


Figura 5.28. Linearização das isotermas de Langmuir do cobre (II) sobre a KSF-C12N a diferentes temperaturas.

Os dados do ajuste da adsorção ao modelo de Langmuir estão resumidos na Tabela 5.16, indicando um ajuste satisfatório conforme os valores de R^2 e proximidade dos valores de q e $q_{\text{máx}}$. Os dados de energia livre de Gibbs sugerem processos favorecidos do ponto de vista termodinâmico, não havendo diferença significativa entre as temperaturas.

Tabela 5.16. Resultados da adsorção de cobre (II) da KSF-C12N modificada a diferentes temperaturas e dados da aplicação da equação de Langmuir.

T (K)	$q / \text{mg g}^{-1}$	$q_{\text{máx}} / \text{mg g}^{-1}$	$K_e (10^3)$	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	R^2
303	115,0	149,3	39,4	-26,66	0,9868
308	80,06	94,67	54,7	-27,95	0,9924
313	71,16	94,03	31,2	-26,94	0,9822
318	62,26	67,35	145,2	-31,44	0,9976

5.8. Reações da KSF-Na⁺ com diaminas protonadas de cadeia crescente

5.8.1. Análise elementar

Os resultados de análise CHN estão apresentados na Tabela 5.17. Partindo-se destes percentuais foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorados na KSF-Na⁺.

Tabela 5.17. Percentagens (%) para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos nas superfícies modificadas obtidas através da análise elementar.

Sólidos	C%	H%	N%	Nf / mmolg ⁻¹	C/N (Exp)	C/N (Teo)
KSF-C8 ⁺	4,89	2,01	1,38	0,49	4,2	4,0
KSF-C9 ⁺	3,57	1,16	0,84	0,30	5,0	4,5
KSF-C10 ⁺	5,52	1,59	1,04	0,37	6,1	5,0
KSF-C12 ⁺	7,40	1,63	1,39	0,50	6,2	6,0

Observou-se que as percentagens de C nas diaminas aumentaram à medida que aumentou a cadeia, não variando para a amina com nove carbonos. As relações C/N teórica e experimental apresentaram uma leve diferença, atribuída à presença de resíduo de solvente.

5.8.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 5.29 mostra os espectros de infravermelho da KSF-Na⁺ e das diaminas protonadas de cadeia longas. As bandas típicas da KSF-Na⁺ já foram analisadas anteriormente. Para esses suportes sugeriram novas bandas características da imobilização com os grupos orgânicos, sugerindo a efetividade da reação. Na Tabela 5.18 estão sintetizadas as absorções das novas bandas dos sólidos modificados.

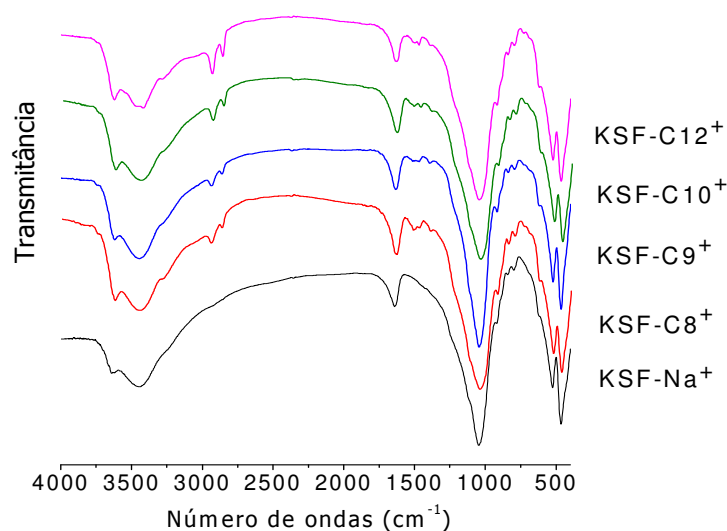


Figura 5.29. Espectros na região do IV da KSF-Na⁺ e dos suportes modificados com aminas protonadas.

Tabela 5.18. Absorções na região do IV para os sólidos modificados com diaminas protonadas [LIN-VIEN et al, 1991].

Amostras	Bandas	Absorção
KSF-C8 ⁺	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂) Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	2940 e 2863 cm ⁻¹ 1514 e 1473 cm ⁻¹ 1387 cm ⁻¹
KSF-C9 ⁺	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂) Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	2933 e 2863 cm ⁻¹ 1511 e 1472 cm ⁻¹ 1391 cm ⁻¹
KSF-C10 ⁺	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂) Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	2936 e 2863 cm ⁻¹ 1509 e 1471 cm ⁻¹ 1393 cm ⁻¹
KSF-C12 ⁺	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo (CH ₂) Deformação do grupo N-H Deformação do grupo C-N	2933 e 2855 cm ⁻¹ 1507 e 1470 cm ⁻¹ 1387 cm ⁻¹

5.8.3. Difractogramas de raios-X

Na Figura 5.30 estão ilustrados os difratogramas do argilomineral KSF- Na^+ e dos suportes modificados. Os sólidos protonados apresentam maior intensidade dos picos do plano 001 quando comparados ao da KSF- Na^+ . Nos híbridos ocorreu um aumento no 2θ , ou seja, houve uma diminuição na distância (d), sugerindo que a interação das diaminas com a KSF- Na^+ aconteceu, de forma a contrair as folhas da KSF- Na^+ .

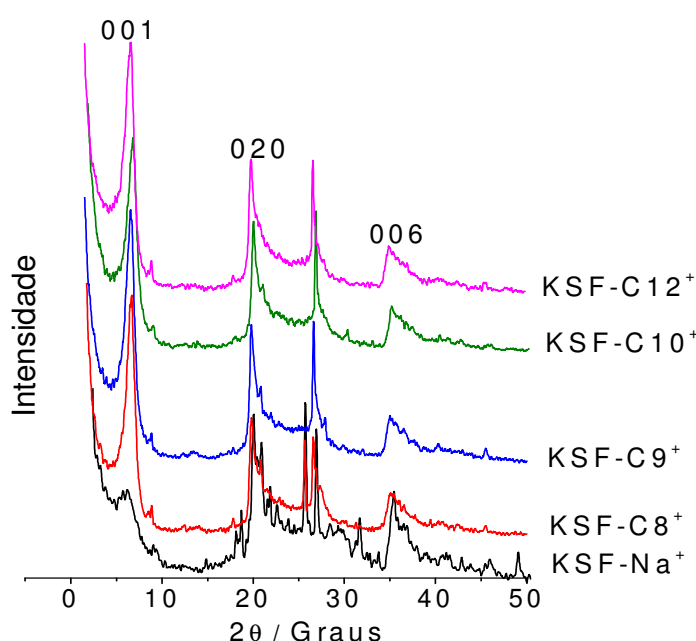
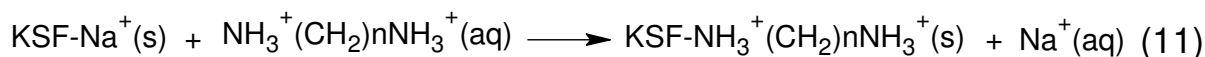
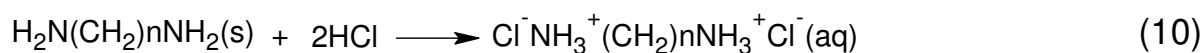


Figura 5.30. Difractogramas de raios-X da KSF- Na^+ e das diaminas protonadas.

Neste caso, espera-se que a natureza da interação seja eletrostática, ou seja, as diaminas são preparadas em meio ácido formando espécies protonadas como na Equação (10). Enquanto que no espaço interlamelar a presença dos íons de sódio favorece a troca pelos íons amônios, conforme representado na Equação (11) [MAGARAPHAN et al, 2001].



$$n = 8, 9, 10 \text{ e } 12$$

Observou-se que os valores da área analítica, da amplitude e da cristalinidade (CR) aumentaram em comparação a KSF-Na⁺ (Tabela 5.19) indicando um acréscimo na cristalinidade e organização estrutural dos híbridos após a incorporação das diaminas protonadas. A largura a meia altura (FWHM) das amostras modificadas diminuíram em relação a KSF-Na⁺, corroborando para maior organização a longo alcance.

Tabela 5.19. Dados da cristalinidade das amostras KSF-Na⁺ e das suas formas protonadas.

Amostras	2θ	d(pm)	Área Analítica	Amplitude	FWHM	CR (%)
KSF-Na ⁺	6,05	1450	105,95	52,94	0,79	0
KSF-C8 ⁺	6,61	1336	197,02	220,38	0,35	100
KSF-C9 ⁺	6,55	1348	165,03	193,34	0,34	83,85
KSF-C10 ⁺	6,55	1348	143,40	164,48	0,34	66,61
KSF-C12 ⁺	6,61	1336	195,96	219,07	0,35	99,21

5.8.4. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺ e das amostras protonadas estão ilustradas na Figura 5.31 e Tabela 5.20.

Nas curvas analisadas percebe-se a saída de uma maior quantidade de moléculas de água fisisorvidas na KSF-Na⁺. A perda de massa correspondente a amostra KSF-Na⁺ é de cerca de 9,90%, enquanto que para os sólidos protonados este valor diminuiu para 6,1; 6,5; 5,5 e 3,1% para os suportes KSF-C8⁺, KSF-C9⁺, KSF-C10⁺ e KSF-C12⁺, respectivamente.

Observou-se que a curva KSF-C10⁺ ficou encoberta pela curva da amostra KSF-C9⁺, já que elas apresentaram praticamente a mesma quantidade de perda de massa.

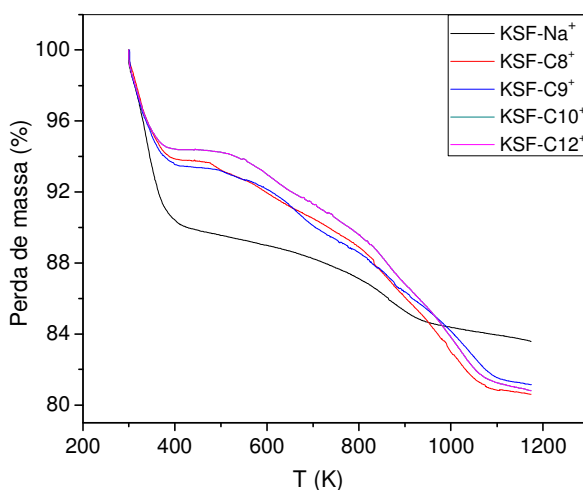


Figura 5.31. Curvas termogravimétricas da KSF-Na⁺ e das suas formas protonadas.

As curvas termogravimétricas mostraram uma alteração significativa na degradação térmica. A perda de massa total para o sólido KSF-Na⁺ e dos organofílicos foram de 15,7, 19,14, 18,52, 18,84 e 20,25%, respectivamente para KSF-Na⁺, KSF-C8⁺, KSF-C9⁺, KSF-C10⁺ e KSF-C12⁺. Observou um aumento de perda de massa pronunciado para o suporte KSF-C12⁺ em relação aos outros sólidos analisados, devido ao tamanho da cadeia e a maior imobilização. Esse acréscimo de perda de massa do híbrido produzido reforçou os dados de análise elementar.

Tabela 5.20. Percentuais de perdas de massa das amostras KSF-Na⁺ e das protonadas.

Amostras	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)
KSF-Na ⁺	9,90	299-427
	5,80	427-1045
KSF-C8 ⁺	6,10	299-394
	0,77	394-506
	5,17	506-833
	7,10	833-1100
KSF-C9 ⁺	6,48	300-404
	0,83	404-547
	3,61	547-762
	7,60	762-1104
KSF-C10 ⁺	5,53	299-395
	1,41	395-595
	4,50	595-843
	7,40	843-1114
KSF-C12 ⁺	3,13	299-389
	1,41	389-548
	6,83	548-723
	8,88	723-1115

5.9. Reação da KSF-Na⁺ com 1-dodecilamina protonada

5.9.1. Análise elementar

Os resultados de análise CHN estão apresentados na Tabela 5.21. Partindo destes percentuais foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorados na KSF-Na⁺. Com os dados de análise elementar de carbono e nitrogênio verificou-se que 1,03 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos foram ancorados e que este valor é superior a capacidade de troca catiônica da KSF-Na⁺ (60 meq/100g). Os dados da razão C/N teórica e experimental sugerem que as cadeias orgânicas mantiveram-se intactas depois da reação.

Tabela 5.21. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), quantidade de grupos orgânicos imobilizados (Nf) na KSF-C12N⁺.

Sólido	C%	H%	N%	Nf/mmolg ⁻¹	C/N(Exp)	C/N(Teo)
KSF-C12N ⁺	15,5	3,09	1,44	1,03	12,0	12,6

5.9.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho do argilomineral puro e dos modificados mostraram as mesmas absorções relacionadas as vibrações dos grupos químicos inorgânicos, na qual foram discutidos anteriormente, conforme representados na Figura 5.32.

Novas bandas de menor intensidade em 3549 e 3471 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do (NH₃⁺) no espectro da KSF-C12N⁺ [LIN-VIEN, 1991]. Outras absorções foram detectadas em 2923 e 2851 cm⁻¹ devido ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos metileno (CH₂). Bandas de menor intensidade em 1618 e 1560 cm⁻¹ foram atribuídas as reflexões assimétrica e simétrica dos grupos (NH₃⁺). O pico de menor intensidade em 1469 cm⁻¹ designado ao grupo (CH₂) [ZHANG et al, 2007] e o pico em 1384 cm⁻¹ referente ao grupo (C-CH₃) do modificador orgânico [LIN-VIEN et al, 1991]. O conjunto das bandas sugeriu a interação da amina protonada com KSF-Na⁺.

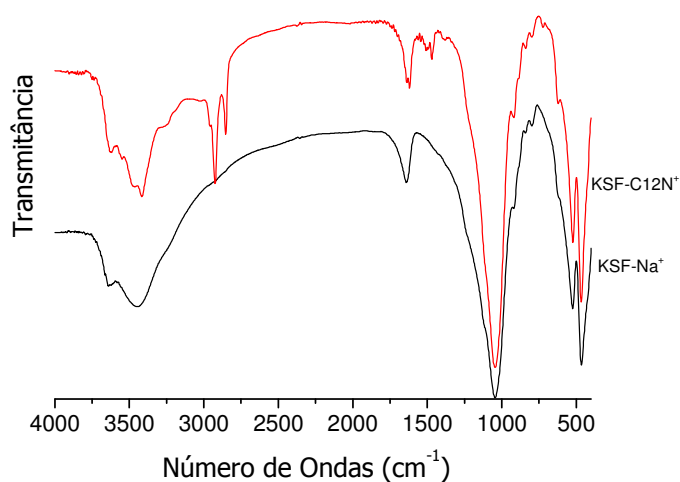
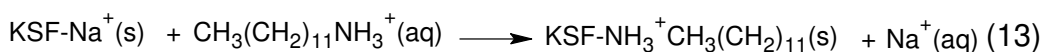
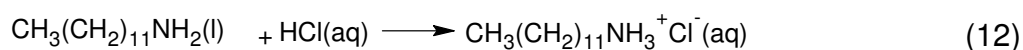


Figura 5.32. Espectros de infravermelho da KSF-Na⁺ e KSF-C12N⁺.

5.9.3. Difractogramas de raios-X

A dodecilamina em meio ácido forma uma espécie protonada como representada na Equação (12). Os íons amônios podem trocar-se com íons de sódio da KSF-Na⁺, originando uma argilomineral protonado denominado de KSF-C12N⁺, conforme sugerido na Equação (13) [MAGARAPHAN et al, 2001].



Os difratogramas da KSF-Na⁺ e da KSF-C12N⁺ (Figura 5.33) foram detectados em 2θ de 6,05° e 4,65°, respectivamente. Isso revela que 2θ foi deslocado para valor de baixo ângulo após a troca iônica. Ambos os picos são atribuídos ao plano basal 001 da montmorillonita correspondendo a 1450 pm e 1890 pm para KSF-Na⁺ e KSF-C12N⁺, respectivamente. Estes dados sugeriram a entrada dos grupos orgânicos no espaçamento interlamelar.

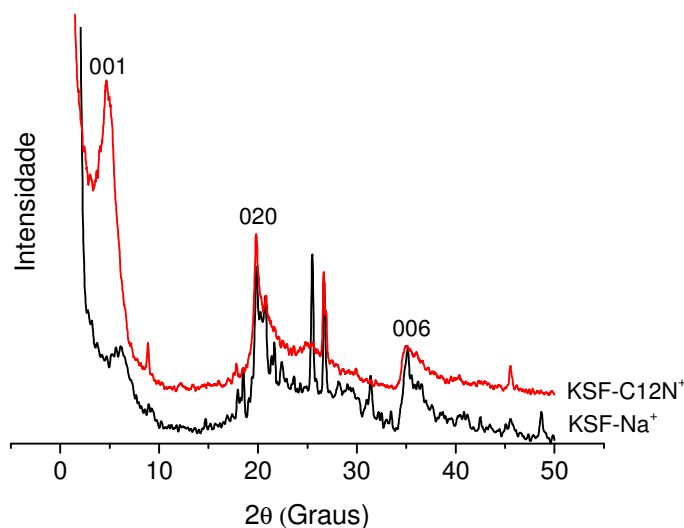


Figura 5.33. Difractogramas de raios-X da KSF-Na⁺ e KSF-C12N⁺.

5.9.4. Análise termogravimétrica

As curvas de TG/DTG da KSF-Na⁺ na Figura 5.34 mostraram a perda de massa de 9,9% na faixa de 299-427 K atribuída a saída de águas adsorvidas e mais 5,8% na faixa de 427-1045 K devido tanto à eliminação das águas de coordenação mais fortemente ligadas aos cátions octaédricos e desidroxilação dos silanóis [YARIV et al, 2011]. A curva TG/DTG da KSF-C12N⁺ (Figura 5.35) apresentaram quatro estágios de decomposição térmica. O primeiro de 1,5% de águas adsorvidas entre 299-358 K. Um segundo de 8,8% em relação à água de coordenação e de saída parcial dos grupos orgânicos intercalados entre 358-570 K. O terceiro evento de 9,2 % a 570-706 K devido a eliminação dos grupos orgânicos. O quarto de perda de massa foi referente a desidroxilação dos silanóis na faixa de 706-1121 K. Os dados mostraram uma alteração significativa na degradação térmica. O caráter típico hidrofílico da KSF-Na⁺ foi modificado após a reação com amina protonada comparando a diferença drástica entre as porcentagens de perda de massa na primeira faixa de 299-427 K. Outra mudança foi o aumento na

perda de massa total de 299-1121 K onde os valores foram de 15,7 e 28,4% para KSF-Na^+ e KSF-C12N^+ , respectivamente.

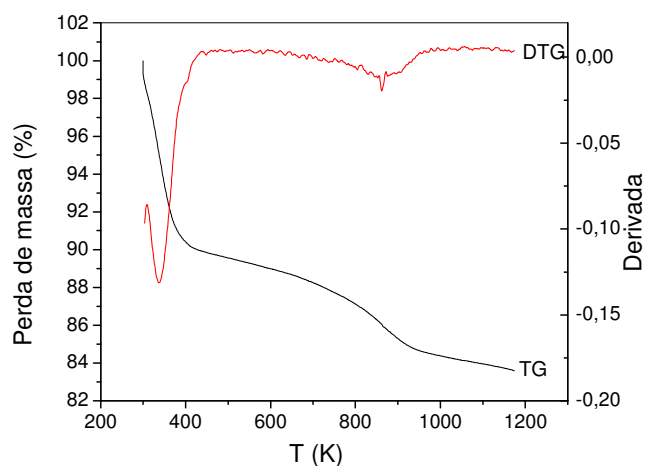


Figura 5.34. Curvas de TG/DTG da KSF-Na^+ .

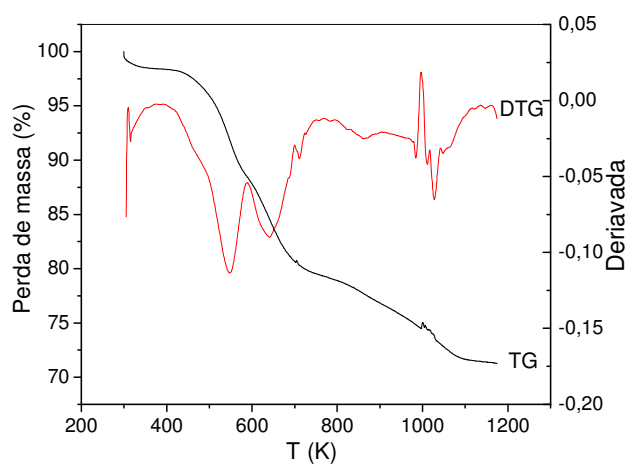


Figura 5.35. Curvas de TG/DTG da KSF-C12N^+ .

5.9.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias indicaram que não houve alteração perceptível na morfologia das partículas dos sólidos, como observado na Figura 5.36.

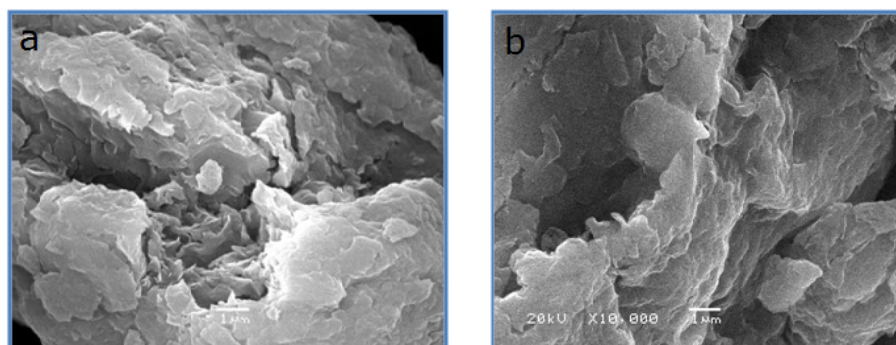


Figura 5.36. Micrografias dos sólidos a) KSF-Na⁺ e b) KSF-C12N⁺, respectivamente.

5.10. Adsorção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N⁺

Neste estudo foi explorada a capacidade de interação da dodecilamina protonada com corante aniônico azul de remazol RN que possuem grupos sulfônicos em sua rede, cuja estrutura está na Figura 5.37.

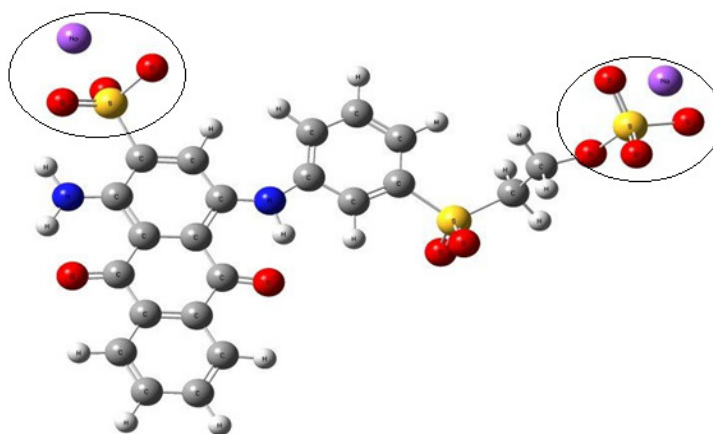
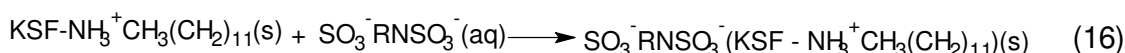
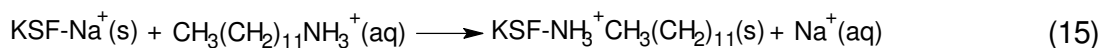
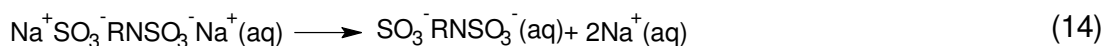


Figura 5.37. Ilustração da estrutura do corante azul de remazol RN com destaque para os grupos sulfônicos.

Analisando a natureza aniônica do corante azul de remazol RN e o sólido protonado KSF-C12N⁺, sugere-se que a interação preponderante entre as espécies será eletrostática, representada através do esquema de Equações (14), (15) e (16).



5.10.1. Efeito do tempo

O efeito do tempo de contato em diferentes temperaturas para a retenção do corante azul remazol RN na KSF-C12N⁺ é observado na Figura 5.38, onde a saturação foi alcançada em 50 min, na concentração do corante de 100 mg dm⁻³ nas três temperaturas e não observando-se diferenças muito altas nos valores máximos de retenção. Portanto, o tempo de 50 min foi adotado para todos os experimentos.

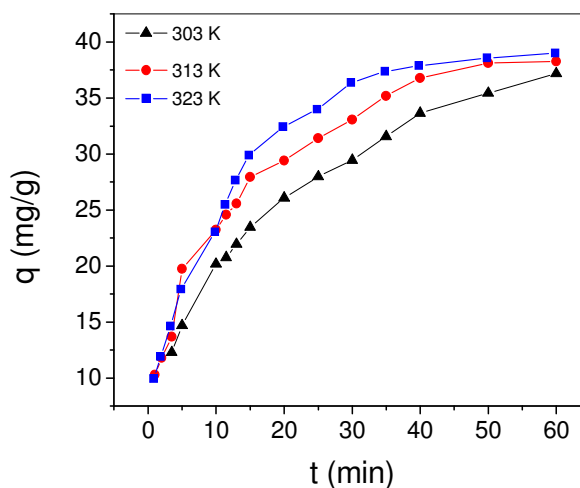


Figura 5.38. Efeito do tempo de adsorção do azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ a diferentes temperaturas.

Como foi citado no procedimento experimental que a KSF-Na⁺ não adsorveu o corante azul de remazol RN conforme ilustra as Figura 5.39 e

5.40 mostrando o aspecto dos sistemas antes e após o processo de adsorção.

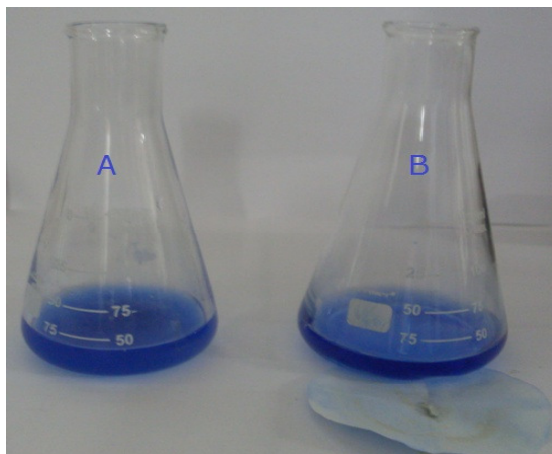


Figura 5.39. Ensaio da KSF-Na⁺ a) antes e b) depois do processo de adsorção.

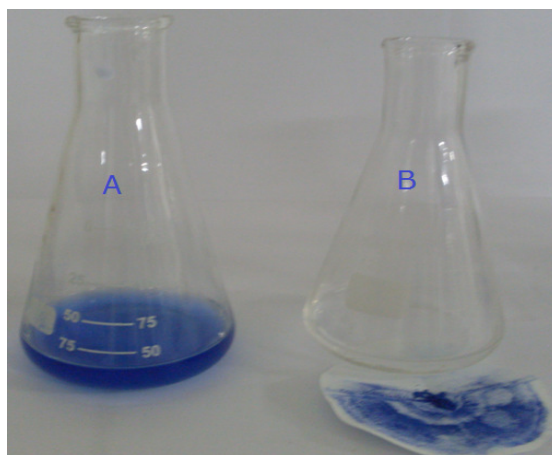


Figura 5.40. Ensaio da KSF-C12N⁺ a) antes e b) depois do processo de adsorção.

Os dados da isoterma de tempo permitiram um estudo cinético de adsorção, tendo em vista que este fornece informação sobre a eficiência e a possibilidade de expansão do processo [ERRAIS et al, 2011]. Neste estudo, três modelos cinéticos foram aplicados os quais são a forma linear de Langergren pseudo-primeira ordem, Ho e Mckay pseudo-segunda ordem e

Weber e Morris com difusão intrapartícula [LAGERGREN, 1898, HO, 1995, HO e MCKAY, 1998, WEBER e MORRIS, 1963].

O ajuste dos dados para os dois modelos estão mostrados nas Figuras 5.41 e 5.42 em três temperaturas e os resultados são resumidos na Tabela 5.22 mostrando um bom ajuste do processo de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem indicado pelos valores de R^2 e χ^2 . Para o modelo de pseudo segunda ordem, os valores de (R^2) são maiores e os (q_e) calculados concordaram com os valores de (q_t) experimental, o que indica uma aplicabilidade do modelo de pseudo segunda ordem para descrever o processo de adsorção do azul de remazol RN para a KSF-C12N⁺.

Tabela 5.22. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ a diferentes temperaturas.

Temperatura	303 K	313 K	323 K
Pseudo primeira ordem			
k_1 (min ⁻¹)	0,0230	0,0598	0,0737
q_t (mgg ⁻¹)	32,94	38,27	38,99
q_e (mgg ⁻¹)	28,90	28,24	31,04
R^2	0,972	0,970	0,982
χ^2	108,0	45,27	25,54
Pseudo segunda ordem			
k_2 (g/(mg.min))	0,0033	0,0034	0,0035
q_t (mgg ⁻¹)	32,94	38,27	38,99
q_e (mgg ⁻¹)	35,71	41,10	43,47
R^2	0,994	0,980	0,990
χ^2	1,038	0,471	0,766
Difusão intrapartícula			
k_{id} (g/(mg.min ^{1/2}))	3,497	4,426	4,681
C	7,112	8,145	8,279
R^2	0,964	0,906	0,855
χ^2	26,87	32,16	36,92

Observa-se que a constante k_2 (g/(mg.min)) aumentou à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos aumentaram, indicando que o fator

temperatura influência no comportamento da constante k_2 . Portanto, podemos concluir que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade de adsorção (k_2). Assim, a adsorção a 323 K foi mais rápida do que em 303 K, como ilustrado na Tabela 5.22.

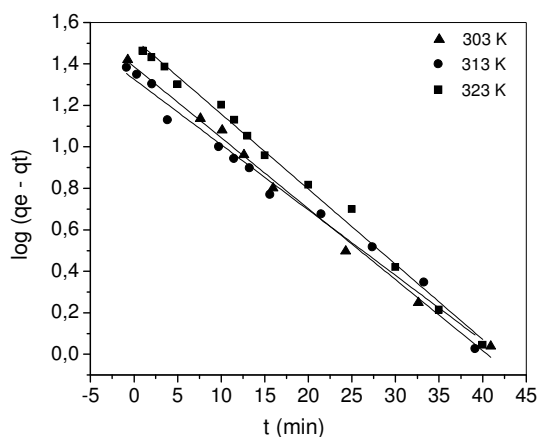


Figura 5.41 Modelo cinético da KSF-C12N⁺ com o corante azul de remazol RN a diferentes temperaturas de pseudo primeira ordem.

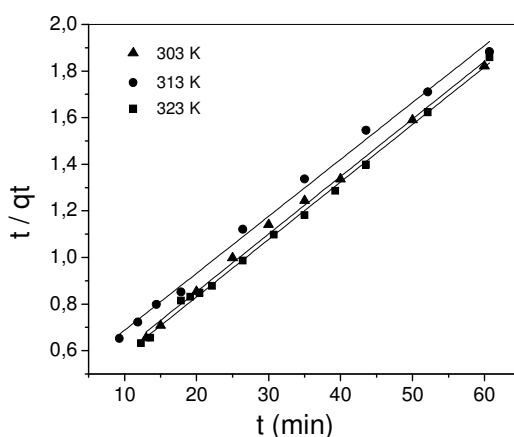


Figura 5.42. Modelo cinético da KSF-C12N⁺ com o corante azul de remazol RN a diferentes temperaturas de pseudo segunda ordem.

Por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente pelo

modelo de difusão intrapartícula aos dados obtidos experimentalmente, como apresentado nas Figuras 5.43, 5.44 e 5.45. Os resultados mostraram que o processo de adsorção ocorreu em três etapas, com exceção de uma temperatura em 303 K. Para temperaturas de 313 e 323 K, a primeira etapa foi concluída em 5 min, onde uma adsorção instantânea ocorreu em uma superfície externa. O segundo estágio foi a etapa limitante. O terceiro estágio é o equilíbrio final, onde a concentração do soluto começa a decair e ao mesmo tempo apresenta uma menor disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção.

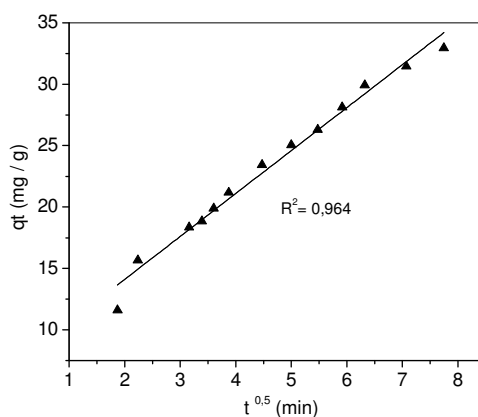


Figura 5.43. Cinética de difusão intrapartícula para o corante sobre a KSF-C12N⁺ a temperatura de 303 K.

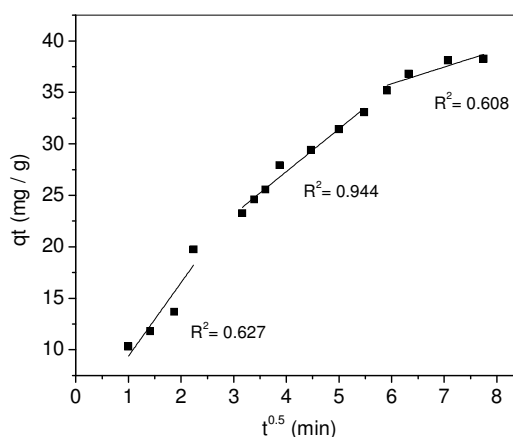


Figura 5.44. Cinética de difusão intrapartícula para o corante sobre a KSF-C12N⁺ a temperatura de 313 K.

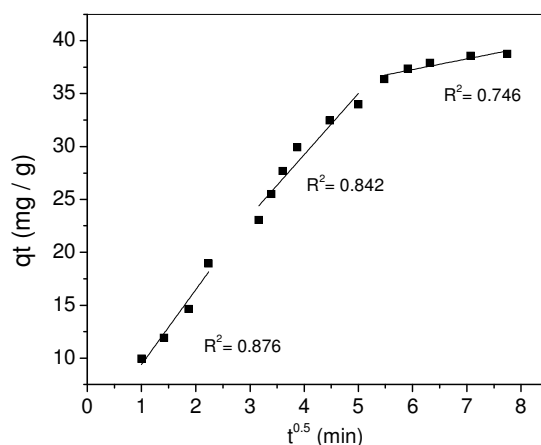


Figura 5.45. Cinética de difusão intrapartícula para o corante sobre a KSF-C12N⁺ a temperatura de 323 K.

5.10.2. Efeito da temperatura

A temperatura é conhecida por aumentar a difusão das moléculas de adsorbato sobre a superfície externa e interna dos poros das partículas de adsorvente [DOGAN et al, 2004, ALMEIDA et al , 2009]. A quantidade de corante azul de remazol RN adsorvido na KSF-C12N⁺ aumentou com a temperatura, mostrando os valores de 32,94; 38,26 e 38,99 mg/g em 303, 313 e 323 K, respectivamente.

A dependência da adsorção com a temperatura fornece informações sobre a entalpia e entropia de adsorção [ERRAIS et al, 2011]. A capacidade de equilíbrio de adsorção foi claramente afetada pela temperatura, indicando que a adsorção do corante sobre a superfície da KSF-C12N⁺ foi um processo endotérmico. Os parâmetros termoquímicos para retenção do corante azul remazol RN na KSF-C12N⁺ estão ilustrado na Tabela 5.23. A energia livre de Gibbs (ΔG°) foi mais negativa com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é termodinamicamente favorável, enquanto que a entalpia (ΔH°) total foi positiva indicando que o processo é de natureza endotérmica, ou seja, à medida que aumenta a temperatura aumenta a

capacidade de adsorção. A variação positiva da entropia (ΔS°) sugere um aumento das espécies em solução no final do processo, consequentemente aumentando o grau de desordem.

Tabela 5.23. Parâmetros termodinâmicos da KSF-C12N⁺ adsorvida com corante azul de remazol RN.

Temperatura	$-\Delta G^\circ$ (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
303 K	-5,30	61,84	187
313 K	-8,29		
323 K	-9,13		

5.10.3. Efeito do pH

As mudanças no pH da solução do corante são devidas às cargas de superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorção, e a extensão da dissociação do grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente [AI et al, 2011]. O corante azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ foi investigada em diferentes pH para concentração de corante em 100 mg dm⁻³ no tempo de 50 min na temperatura de 303 K, conforme ilustrado na Figura 5.46.

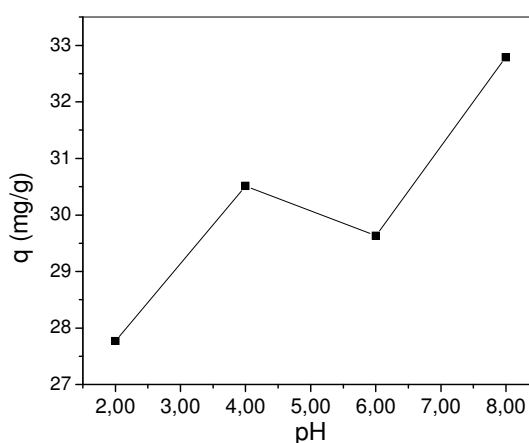


Figura 5.46. Efeito do pH na adsorção do azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ na temperatura de 303 K.

Em meio ácido, o grupo amino está protonado (NH_3^+) sobre a superfície. Por outro lado, o corante é aniônico ($\text{pK}_a < 1$), portanto, seus grupos sulfônicos tem cargas negativas em soluções de pH acima de 1,00. Neste caso, o processo interativo é predominantemente devido à atração eletrostática entre a amina protonada sobre a superfície e o corante aniônico [ÖZCAN et al, 2007, TONG et al, 2010]. Os sítios carregados positivamente na KSF-C12N^+ favorecem a adsorção do corante aniônico, devido à atração eletrostática forte, conseqüentemente aumentando a capacidade de adsorção. Em meio básico esperaria uma diminuição da capacidade de adsorção associada ao excesso de íons OH^- em solução que compete com o corante aniônico pelos sítios de adsorção na superfície do sólido modificado [ÖZCAN et al, 2007]. Este comportamento não foi observado neste estudo possivelmente devido ao valor de pH máximo 8,0 e assim não haver um grande excesso de OH^- em solução.

5.10.4. Efeito da concentração inicial do corante

Uma série de experimentos de isotermas de adsorção foram conduzidos para obter dados em função da concentração do corante no tempo de 50 min que foi o suficiente para alcançar o equilíbrio. As isotermas de adsorção do corante na KSF-C12N^+ foram obtidas nas diferentes temperaturas de 303, 313 e 323 K, em concentrações do corantes de 10-100 mg dm^{-3} , sem a variação do pH inicial da solução do corante, cujos resultados estão na Figura 5.47.

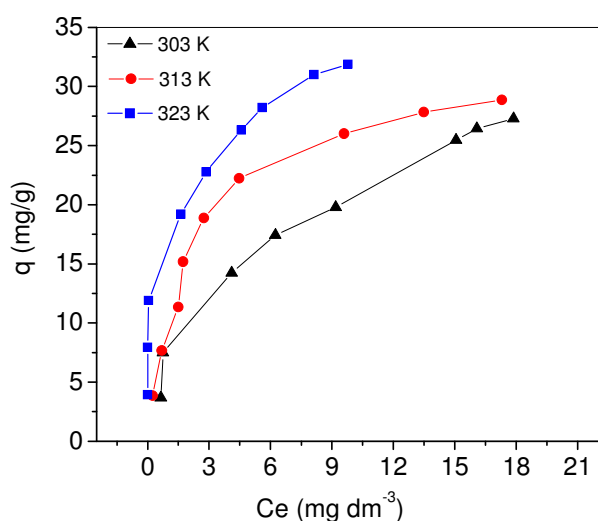


Figura 5.47. Isotermas de adsorção do azul de remazol RN em solução aquosa a diferentes temperaturas para KSF-C12N⁺.

A isoterma de adsorção indica como as moléculas do adsorbato distribuem-se entre a fase líquida e a fase sólida, quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio. Neste estudo, os dados coletados foram ajustados a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich, como apresentado nas Figuras 5.48 e 5.49.

Os parâmetros obtidos pelos dois diferentes modelos estão sintetizados na Tabela 5.24, verificando-se que as capacidades máximas de adsorção q (mg/g) do corante azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ foram de 27,28; 28,84 e 31,87 mg/g, para as temperaturas de 303, 313 e 323 K, respectivamente. Os melhores coeficientes de correlação e proximidade dos valores de q e $q_{\text{máx}}$ foram obtidos pela isoterma Langmuir.

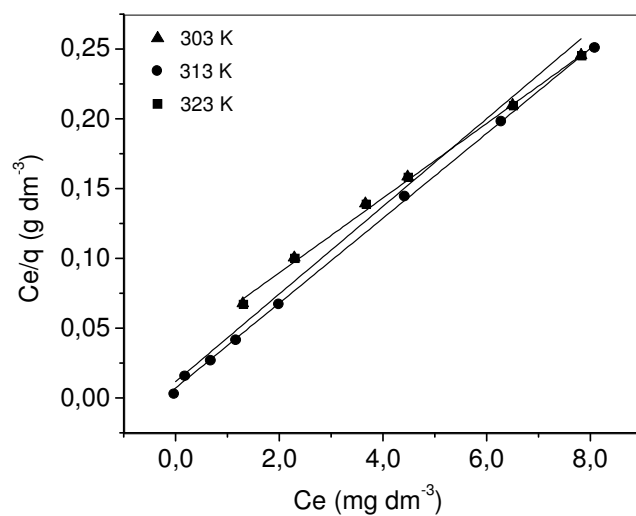


Figura 5.48. Linearização das isotermas segundo o modelo de Langmuir na adsorção do corante sobre a KSF-C12N⁺ a diferentes temperaturas.

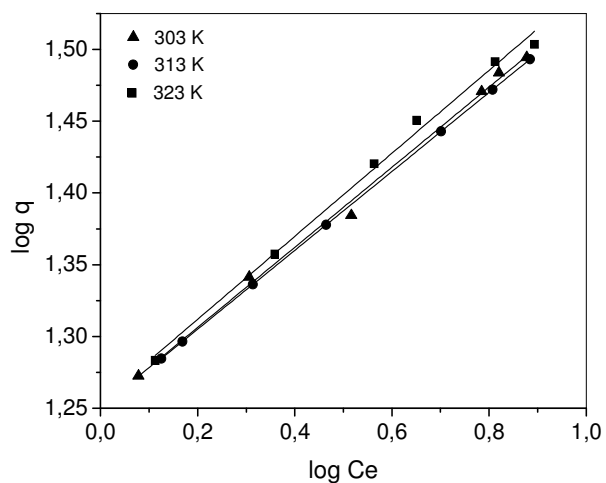


Figura 5.49. Linearização das isotermas segundo o modelo de Freundlich na adsorção do azul de remazol RN na KSF-C12N⁺ a diferentes temperaturas.

Tabela 5.24. Dados obtidos a partir da equação modificada de Langmuir e Freundlich na adsorção do corante azul de remazol RN na KSF-C12N⁺.

Modelo	T = 303 K	T = 313 K	T = 323 K
Langmuir			
b (dm ³ mg ⁻¹)	0,1527	0,4769	0,7027
q _{máx} (mg g ⁻¹)	36,63	31,89	37,38
R ²	0,980	0,994	0,996
χ ²	0,207	0,491	0,201
Freundlich			
K _f (m ³ g ⁻¹)(dm ³ mg ⁻¹) ^{1/n})	7,603	2,142	17,95
1/n	2,252	0,925	3,460
q (mg g ⁻¹)	27,34	46,69	32,52
R ²	0,992	0,808	0,990
χ ²	1,192	97,23	3,574

Capítulo VI

Conclusões

6.0. Conclusões e sugestões futuras

No presente trabalho foram sintetizados materiais híbridos orgânicos-inorgânico a partir do argilomineral KSF- Na^+ empregando distintas rotas de modificação, dentre elas, reações de intercalação, reações de troca iônica e reações de silanização envolvendo compostos orgânicos aminados. Os novos sólidos KSF-C12N e KSF-C12N $^+$ foram aplicados como adsorventes de cobre (II) em solução aquosa e do corante azul de remazol RN, respectivamente. As seguintes conclusões obtidas foram:

- A reação de cloração com cloreto de tionila indicou a imobilização de $0,97 \text{ mmol g}^{-1}$ de átomos de cloro na matriz KSF- Na^+ . Para o sólido precursor e clorado após as reações subsequentes com as diaminas em meio aquoso e sem solvente, os melhores resultados foram para as amostras que reagiram com etilenodiamina. Os dados de CHN nestas matrizes foram 1,40; 0,82; 0,86 e $0,75 \text{ mmol g}^{-1}$ para as reações com e sem solvente das amostras 1KSF-C2, 2KSF-C2, 1KSF-C1C2 e 2KSF-C1C2, respectivamente. Conforme os resultados apresentados de CHN, IV, DRX, TG nas reações de cloração e nas subsequentes foram possíveis concluir que as rotas sintetizadas são favoráveis na imobilização das diaminas em meio aquoso e sem solvente.
- As amostras silanizadas KSF-N e KSF-NN resultaram na intercalação de $1,47$ e $1,13 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos aminopropil e propiletilenodiamino na matriz KSF- Na^+ , respectivamente. Os espectros de RMN de ^{29}Si sugeriram que a imobilização na KSF-NN aconteceu de forma tridentada. Os espectros de infravermelho indicaram que as reações envolvem a formação de ligação covalente entre os grupos $\text{Al}_2(\text{OH})$ e o aminosilano. Os dados de DRX sugeriram aumento na cristalinidade dos híbridos comparados a KSF- Na^+ com imobilização entre as lamelas e sem alteração na morfologia das partículas conforme microscopia eletrônica de varredura.
- Para as reações com diaminas de cadeia crescente ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_n\text{NH}_2$ onde $n = 8, 9, 10$ e 12) percebeu-se que amostra KSF-C9 apresentou a maior à

incorporação dos grupos orgânicos na KSF-Na⁺ cujas reações foram confirmadas por espectroscopia na região do infravermelho e observou-se o surgimento de novas bandas dos grupos CH₂, NH e CN. Nos novos sólidos ocorreu um decréscimo no deslocamento (d) e pelo MEV não aconteceu alteração perceptível na textura dos híbridos.

- Os resultados da síntese da matriz KSF-C12N mostraram que 2,12 mmolg⁻¹ de grupos dodecilamina interagiram com a matriz. As reações foram confirmadas por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho e por DRX que mostrou um expansão espaço interlamelar que passou de 1450 para 1770 pm. O novo sólido KSF-C12N mostrou habilidade em adsorver cátions como cobre (II) em solução aquosa em que os valores de retenção máximos (q) obtidos foram 115,0; 80,06; 71,16 e 62,26 mg g⁻¹ em 303, 308, 313 e 318 K, respectivamente.
- Para os sólidos contendo as diaminas protonadas (H₂N(CH)_nNH₂ n= 8, 9, 10 e 12) observou-se um leve aumento da incorporação à medida que aumentou a cadeia orgânica, sem variação para a cadeia com nove carbonos. No conjunto dos dados de IV, DRX e TG foram possíveis concluir que as reações foram favoráveis na imobilização das diaminas protonadas cujo mecanismo ocorreu por troca iônica.
- Conforme os resultados apresentados de DRX, IV, TG, MEV e CHN na KSF-C12N⁺ confirmou-se o sucesso da incorporação na KSF-Na⁺. Os sólidos KSF-Na⁺ e KSF-C12N⁺ foram aplicados na adsorção do corante azul de remazol RN a diferentes temperaturas, em que se observou que KSF-Na⁺ não adsorveu o corante. Para interação com KSF-C12N⁺ o processo seguiu o modelo de pseudo segunda ordem. As capacidades máximas de retenção (q) foram de 27,28; 28,84 e 31,87 mg/g nas temperaturas de 303, 313 e 323 K, respectivamente.

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros que complementariam o estudo realizado nessa tese ou que podem vir a melhorar o desempenho dos híbridos.

- Discutir detalhadamente os difratogramas e obter o comprimento das cadeias orgânicas com intuito de elucidar as possíveis formas de interações dos híbridos;
- Utilizar os sólidos silanizados como precursores da montmorillonita-KSF sódica pilarizada nas lamelas;
- Aplicar os novos híbridos derivados das aminas em processos de adsorção de metais pesados, em que tempo, pH e concentração inicial do cátion será avaliada;
- Aplicar as aminas protonadas na adsorção de corantes aniônicos, onde os efeitos do tempo, concentração inicial do corante, pH e temperatura será estudada;
- Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção à modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula e isothermas de equilíbrio como o de Langmuir e Freundlich;

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

7.0. Referências bibliográfica

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

AHMAD, M.A.; ALROZI, R. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 165, 883, 2010.

AI, L.; ZHOU, Y.; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O composite with magnetic separation performance. *Desalination* 266, 72, 2011.

AIROLDI, C.; ARAKAKI, L.N.H. Two Independent Routes to Synthesize Identical Silicas by Grafting Ethylenimine or 2-Aminoethanethiol, Their Cation Adsorbing Abilities, and Thermodynamic Data. *Journal of Colloid and Interface Science* 249, 1, 2002.

ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNSC, A.J.; COTTETA, L.; MELLO, C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 332, 46, 2009.

AVILA, L.R.; FARIA, E.H.; CIUFI, K.J.; NASSAR, E.J.; CALEFI, P.S.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science* 341, 186, 2010.

BACHE, B.W.; The measurement of cation exchange capacity of soils. *Journal Science Food Agriculture* 27, 273, 1976.

BERENDS, H-M.; HOMBURG, T.; KUNZ, I.; KURZ, P. K10 montmorillonite supported manganese catalysts for the oxidation of water to dioxygen. *Applied Clay Science* 53, 174, 2011.

BERGAYA, B.K.G.; LAGALY, T.G.; Cation and Anion Exchange. In *Handbook of Clay Science*. BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER. M. France, 2006.

BOUWE, R.G.B.; TONLE, I.K.; LETAIEF, S.; NGAMENI, E.; DETELLIER, C. Structural characterisation of 1,10-phenanthroline–montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensors for Pb(II) detection at the sub-nanomolar level. *Applied Clay Science* 52, 258, 2011.

BREZA, M.; Model studies of SOCl₂ adsorption on carbon nanotubes. *Journal Molecular Structure: Theochem* 767, 159, 2006.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENGE, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Handbook of Clay Science.*, BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Espanha, 2006.

BRINDELY, G.W.; G. BROWN. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, London, 1980.

CARRADO, K.A.; DECARREAU, A.; PETIT, S.; BERGAYA, F.; LAGALY, G.; *Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays*. *Handbook of Clay Science.*, BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. França, 2006.

CATRINESCU, C.; ARSENE, D.; TEODOSIU, C.; Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 451, 2011.

CHÁVEZ, M.L.; PABLO, L.; GARCÍA, T.A. Adsorption of Ba²⁺ by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay. *Journal Hazardous Materials* 175, 216, 2010.

CHEN, D.; CHEN, J.; LUAN, X.; JI, H.; XIA, Z. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal* 171, 1150, 2011.

CHEN, Y.; ZHOU, A.; LIU, B.; LIANG, J. Tramadol hydrochloride/montmorillonite composite: Preparation and controlled drug release. *Applied Clay Science* 49, 108, 2010.

CHITRAKAR, R.; MAKITA, Y.; SONODA, A.; HIROTSU, T. Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite *Applied Clay Science* 51, 375, 2011.

DANG, Q.; LU, Q.S.; YU, S.; SUN, P.; YUAN, Z. Silk Fibroin/Montmorillonite Nanocomposites: Effect of pH on the Conformational Transition and Clay Dispersion. *Biomacromolecules* 11, 1796, 2010.

DOGAN, M. A.; TÜRKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite Mehmet. *Journal Hazardous Materials B* 109, 141, 2004.

DOU, B.; CHEN, H.; SONG, Y.; TAN, C. Synthesis and characterization of heterostructured nanohybrid of MgO–TiO₂–Al₂O₃/montmorillonite. *Materials Chemistry and Physics* 130, 63, 2011.

DOU, B.; DUPONT, V.; PAN, W.; CHEN, B. Removal of aqueous toxic Hg (II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* 166, 631, 2011.

DU, E.; YU, S.; ZUO, L.; ZHANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y.; Pb (II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. *Applied Clay Science* 51, 94, 2011.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination* 275, 74, 2011.

FU, Y-T.; HEINZ, H.; Cleavage Energy of Alkylammonium-Modified Montmorillonite and Relation to Exfoliation in Nanocomposites: Influence of Cation Density, Head Group Structure, and Chain Length. *Chemistry of Materials* 22, 1595, 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal Environmental Management* 92, 407, 2011.

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

GHORBEL-ABID, I.; TRABELSI-AYADI, M.; Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal Chemistry* 2011. doi:10.1016/j.arabjc.2011.02.030.

GIL, A.; ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal* 168, 1032, 2011.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science* 256, 5439, 2010.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova* 23, 2000.

GUO, Z.; LI, Y.; ZHANG, S.; NIU, H.; CHEN, Z.; XU, J. Enhanced sorption of radiocobalt from water by Bi (III) modified montmorillonite: A novel adsorbent. *Journal Hazardous Materials* 192, 168, 2011.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal– A review. *Journal Environmental Management* 90, 2313, 2009.

HAGHSERESHT, F.; LU, G.Q. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy Fuels* 12, 1100, 1998.

HAUSER, E.A. COLLOID CHEMISTRY OF CLAYS. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1945.

HO, Y-S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, The University of Birmingham, Birmingham, PhD Thesis, 1995.

HO, Y-S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70, 115, 1998.

HO, Y-S. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* 42, 2113, 2004.

HUA, S.; YANG, H.; WANG, W.; WANG, A. Controlled release of ofloxacin from chitosan–montmorillonite hydrogel. *Applied Clay Science* 50, 112, 2010.

HUANG, G.; LI, Y.; HAN, L.; GAO, J.; WAN, X. A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties. *Applied Clay Science* 51, 360, 2011.

HUANG, G-B.; GE, C-H.; HE, B-J. Preparation, Characterization and Properties of Amino-Functionalized Montmorillonite and Composite Layer-by-Layer Assembly with Inorganic Nanosheets. *Applied Surface Science* Applied Surface Science 257, 7123, 2011.

JESCHKE, F.; MELESHYN, A. A Monte Carlo study of interlayer and surface structures of tetraphenylphosphonium-modified Na-montmorillonite. *Geoderma*, 2010. doi:10.1016/j.geoderma.2010.09.020.

JOSEPH, L.K.; SUJA, H.; SANJAY, G.; SUGUNAN, S.; NAMPOORI, V.P.N.; RADHAKRISHNAN, P. Thermal characterization of methylene blue intercalated montmorillonites by photoacoustic technique. *Applied Clay Science* 42, 483, 2009.

JOZEFACIUK, G. Effect of acid and alkali treatment on surface-charge properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals* 50, 646, 2002.

JUNG, D.H.; CHO, S.Y; PECK, D.H.; SHIN, D.R.; KIMB, J.S. Preparation and performance of a Nafion1/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal Power Sources* 118, 205, 2003.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; HARALAMBOUS, K.J. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. *Chemosphere* 82, 557, 2011.

KHAORAPAPONG, N. In situ complexation of thiourea in the interlayer space of copper (II)-montmorillonite. *Applied Clay Science* 50, 414, 2010.

KICKELBICK, G. *Synthesis, Characterization, and Applications, Hybrid Materials*. WILEY-VCH, Austria, 2007.

KITTINAOVARAT, S.; KANSOMWAN, P.; JIRATUMNUKUL, N. Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. *Applied Clay Science* 48, 87, 2010.

KOH, S-M.; DIXON, J.B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science* 18, 111, 2001.

KURODA, Y.; ITO, K.; ITABASHI, K.; KURODA, K.; One-Step Exfoliation of Kaolinites and Their Transformation into Nanoscrolls. *Langmuir* 27, 2028, 2011.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral Organic Interactions. In Handbook of Clay Science., BERGAYA, F.; THENG, B.K.G., LAGALY, G. Japão, 2006.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 24, 1, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. Journal of American Chemical Society, 40, 1361, 1918.

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

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G.; The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, San Diego, California, 1991.

LIU, R.; FROST, R.L.; MARTENS, W.N.; YUAN, Y. Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. Journal of Colloid and Interface Science 15, 287, 2008.

LIU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. Journal Environmental Science 22, 486, 2010.

LOPES, C.W.; PENHA, F.G.; BRAGA, R.M.; MELO, D.M.A.; PERGHER, S.B.C.; PETKOWICZ, D.I. Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas Contendo

Diferentes Teores do Surfactante Catiônico Brometo de Hexadeciltrimetilamônio. *Química Nova* 1, 2011.

MA, B.; OH, S.; SHIN, W.S.; CHOI, S-J. Removal of Co^{2+} , Sr^{2+} and Cs^{+} from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM). *Desalination* 276, 336, 2011.

MA, J.; CUI, B.; DAI, J.; LI, D. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. *Journal Hazardous Materials* 186, 1758, 2011.

MADEJOVÁ, J.; JANKOVIC, L.; PENTRÁK, M.; KOMADEL, P. Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites. *Vibrational Spectroscopy* 57, 8, 2011.

MAGARAPHAN, R.; LILAYUTHALERT, W.; SIRIVAT. A; SCHWANK, J.W. Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites. *Composites Science Technology* 61, 1253, 2001.

MAKHOUKHI, B.; DIDI, M.A.; MOULESSEHOUL, H.; AZZOUZ, A.; VILLEMIN, D. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science* 50, 354, 2010.

MANSOORI, Y.; ATGHIA, S.V.; ZAMANLOO, M.R.; IMANZADEH, G.H.; SIROUSAZAR, M. Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite. *European Polymer Journal* 46, 1844, 2010.

MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; MOGHADAM, M.; TANGESTANINEJAD, S.; MIRKHANI, V.; ESKANDARI, Z. Ultrasound promoted selective synthesis of 2-aryl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazines catalyzed by K-10 and KSF montmorillonite clays: A practical procedure under mild and solvent-free conditions. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 857, 2010.

MOLU, Z.B.; YURDAKOÇ, K. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous and Mesoporous Materials* 127, 50, 2010.

MONASH, P.; NIWAS, R.; PUGAZHENTHI, G. Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy* 13, 141, 2011.

MOUZDAHIR, Y.E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R.; GIL, A.; KORILI, S.A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination* 250, 335, 2010.

NEWMAN, A.C.D. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical Society Monograph, Longman Scientific & Technical, No.6. 1987.

ONTAM, A.; KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. Simple preparation of a cadmium selenide–montmorillonite hybrid. *Journal of Colloid and Interface Science* 357, 554, 2011.

ORDEN, M.U.; ARRANZ, J.; LORENZO, V.; PÉREZ, E.; URREAGA, J.M. Study of the effects of the reaction conditions on the modification of clays with polyelectrolytes and silanes. *Journal of Colloid and Interface Science* 342, 185, 2010.

OUBAGARANADIN, J.U.K.; MURTHY, Z.V.P. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite. *Applied Clay Science* 50, 409, 2010.

ÖZCAN, A.; ÖMEROGLU, C.; ERDOGAN, Y.; ÖZCAN, A.S. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal Hazardous Materials* 140, 173, 2007.

ÖZDEMİR, G.; LIMONCU, M.H.; YAPAR, S. The antibacterial effect of heavy metal and cetylpridinium-exchanged montmorillonites. *Applied Clay Science* 48, 319, 2010.

PABLO, L.; CHÁVEZ, M.L.; ABATAL, M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* 171, 1276, 2011.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica* 54, 213, 2008.

PAROLO, M.E.; AVENA, M.J.; PETTINARI, G.; ZAJONKOVSKY, I.; VALLES, J.M.; BASCHINI, M.T. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. *Applied Clay Science* 49, 194, 2010.

PEROTTI, G.F.; BARUD, H.S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; CONSTANTINO, V.R.L. Bacterial cellulose-laponite clay nanocomposites. *Polymer* 52, 157, 2011.

PISCITELLI, F.; POSOCCO, P.; TOTH, R.; FERMEGLIA, M.; PRICL, S.; MENSITIERI, G.; LAVORGNA, M. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. *Journal Colloid Interface Science* 351, 108, 2010.

PRADO, J.A. SALES, J.A.A .; CARVALHO, R.M.; JOEL C. RUBIM, J.C.; AIROLDI, C. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333, 61, 2004.

QIU, M.; QIAN, C.; XU, J.; WU, J.; WANG, G. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination* 243, 286, 2009.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Batch Cr (VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. *Water Research* 32, 3772, 1998.

RIAZ, U.; ASHRAF, S.M. Effect of solid state intercalation conditions in controlling the self-assembled nanostructured polycarbazole–montmorillonite nanocomposites synthesized by mechano-chemical and microwave-assisted techniques. *Applied Clay Science* 52, 179, 2011.

REZENDE, E.I.P.R.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorillonita. *Química Nova* 34, 21, 2011.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; SERRATOSA, J.M. Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In *Handbook layered Materials.*, SCOTT M. AUERBACH, KATHLEEN A. CARRADO, PRABIR K. DUTTA. New York, 2004.

SÁNCHEZ, R.M.T.; GENET, M.J.; GAIGNEAUX, E.M.; AFONSO, M.S.; YUNES, S. Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science* 53, 366, 2011.

SCHOONHEYDT, R.A.; JOHNSTON, C.T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. In *Handbook of Clay Science.*, BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Estados Unidos, 2006.

SENER, S. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138, 207, 2008.

SHANMUGHARAJ, A.M.; RHEE, K. Y.; RYU S.H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 854, 2006.

SHEINDORF, C.H.; REBHUN, M.; M SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 79, 136, 1981.

SHIRINI, F.; MAMAGHANI, M.; ATGHIA, S.V.; Sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous Na⁺-montmorillonite (SANM): A novel, efficient and recyclable catalyst for the chemoselective N-Boc protection of amines in solventless media. *Catalysis Communications* 12, 1088, 2011.

SILVA, A.A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Applied Clay Science* 54, 151, 2011.

SING, K. S. W.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Applied Chemical* 54, 2201, 1982.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova* 32, 809, 2009.

TEXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova* 24, 808, 2001.

TONG, D.S.; ZHOU, C.H.; LU, Y.; YU, H.; ZHANG, G.F.; YU, W.H. Adsorption of Acid Red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite. *Applied Clay Science* 50, 427, 2010.

VOGEL, A.I. *Análise Química Quantitativa*. Livros técnicos e científicos (LTC), Rio de Janeiro, pp.290, 1992.

VOLZONE, C. Retention of pollutant gases: Comparison between clay minerals and their modified products. *Applied Clay Science* 36, 191, 2007.

XING, D.; HE, G.; HOU, Z.; MING, P.; SONG, S. Preparation and characterization of a modified montmorillonite/sulfonated polyphenylether sulfone/PTFE composite membrane. *International journal hydrogen energy* 36, 2177, 2011.

Z Aidan, U.H.; Rahman, M.B.A.; Basri, M.; Othman, S.S.; Rahman, R.N.Z.R.A. Salleh, A.B. Silylation of mica for lipase immobilization as biocatalysts in esterification. *Applied Clay Science* 47, 276, 2010.

Zendri, E.; Lucchini, V.; Biscontin, G.; Morabito, Z.M. Interaction between clay and lime in "cocciopesto" mortars: a study by ^{29}Si MAS spectroscopy. *Applied Clay Science* 25, 1, 2004.

Zermane, F.; Bouras, O.; Baudu, M.; Basly, J-P. Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron, organo-inorgano pillared montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 350, 315, 2010.

Zhang, L.; Xu, J.; Hou, G.; Tang, H.; Deng, F. Interactions between Nafion resin and protonated dodecylamine modified montmorillonite: A solid state NMR study. *Journal of Colloid and Interface Science* 311, 38, 2007.

Zhang, L.; Jin, Q.; Shan, L.; Liu, Y.; Wang, X.; Huang, J. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions. *Applied Clay Science* 47, 229, 2010.

Zhao, G.; Wang, J.; Li, Y.; Chen, X.; Liu, Y. Enzymes Immobilized on Superparamagnetic Fe_3O_4 @Clays Nanocomposites: Preparation, Characterization, and a New Strategy for the Regeneration of Supports. *Journal Physical Chemistry C* 115, 6350, 2011.

Zhong, H.; Qiu, Z.; Huang, W.; Cao, J. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid. *Journal Petroleum Science Engineering* 78, 510, 2011.

ZHU, J.; COZZOLINO, V.; PIGNA, M.; HUANG, Q.; CAPORALE, A.G.; VIOLANTE, A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere* 84, 484, 2011.

ZHU, J.; WANG, T.; ZHU, R.; GE, F.; WEI, J.; YUAN, P.; HE, H. Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compounds in wastewaters. *Applied Clay Science* 51, 317, 2011.

WANDERLEY, A. F.; *Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, aminas alifáticas e aromáticas para fins adsortivos*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009, Tese de Doutorado.

WANG, C-J.; LI, Z.; JIANG, W-T.; JEAN, J-S.; LIU, C-C. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 183, 309, 2010.

WEBER JR., W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Divison* 89, 31, 1963.

WIECZOREK, M.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane on physicochemical properties of bentonite. *Journal Physical Chemistry of Solids* 65, 447, 2004.

WON, S.W.; CHOI, S.B.; YUN, Y-S. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge. *Biochemical Engineering Journal* 28, 208, 2006.

WU, P.; ZHANG, Q.; DAI, Y.; ZHU, N.; DANG, Z.; LI, P.; WU, J.; WANG, X. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma* 164, 215, 2011.

WU, P.; ZHOU, J.; WANG, X.; DAIA, Y.; DANG, Z.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J. Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: Behaviors and mechanisms. *Desalination* 277, 288, 2011.

WU, Q.; LIA, Z.; HONG, H.; YIN, K.; TIE, L. Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science* 50, 204, 2010.

WU, X.L.; ZHAO, D.; YANG, S.T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu (II) on Lin'an montmorillonite. *Desalination* 269, 84, 2011.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G.; (Eds.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, pp.553, 2004.