



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INTERCALAÇÃO DE ETILENODIAMINA EM VERMICULITA E ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL DE REMAZOL RN UTILIZANDO MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

Líbia Nayane Fernandes de Queiroga

*João Pessoa - PB – Brasil
Agosto/2012*



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INTERCALAÇÃO DE ETILENODIAMINA EM VERMICULITA E ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL DE REMAZOL RN UTILIZANDO MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

Líbia Nayane Fernandes de Queiroga*

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

Orientador: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênia da Fonseca
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando J.V.E. de Oliveira
* Bolsista CAPES

**João Pessoa - PB – Brasil
Agosto/2012**

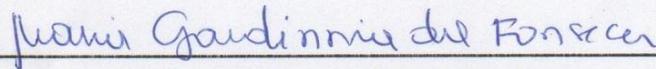
Q3i Queiroga, Líbia Nayane Fernandes de.
 Intercalação de etilenodiamina em vermiculita e
 adsorção do corante reativo azul de remazol RN utilizando
 métodos quimiométricos / Líbia Nayane Fernandes de
 Queiroga.-- João Pessoa, 2012.
 76f. : il.
 Orientador: Maria Gardênnia da Fonseca
 Co-orientador: Fernando J. V. E. de Oliveira
 Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
 1. Química. 2. Vermiculita. 2. Etilenodiamina. 3. Corante.
 4. Planejamento experimental. 5. Métodos quimiométricos.

UFPB/BC

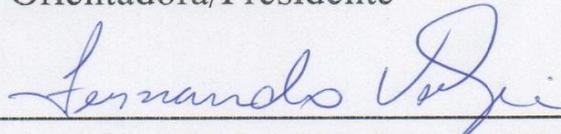
CDU: 54(043)

Intercalação de etilenodiamina em vermiculita e adsorção do corante reativo azul de remazol RN utilizando métodos quimiométricos

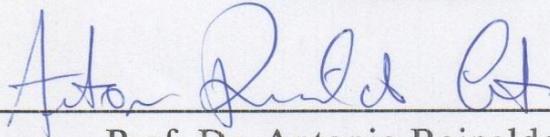
Dissertação de Mestrado de Líbia Nayane Fernandes Queiroga aprovada pela banca examinadora em 20 de agosto de 2012:



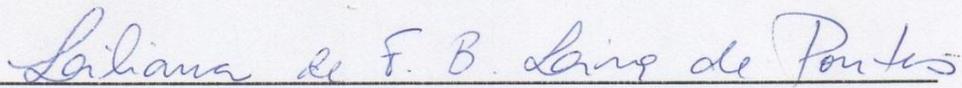
Prof.ª Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira
2º. Orientador



Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari
Examinador



Prof.ª Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
Examinadora

AGRADECIMENTOS

- ✓ *Primeiramente a Deus, pela saúde, sabedoria e proporcionar a realização desse sonho.*
- ✓ *Aos meus pais pelo amor, confiança e toda compreensão, meus irmãos Lázaro e Maria de Lourdes pelo incentivo e a minha vovó Noeme e meus tios pela intensa força e carinho.*
- ✓ *Ao Prof. Dr. Fernando J.V.E. de Oliveira e a Prof.^a Dr.^a. Maria Gardênia da Fonseca pela orientação, paciência, incentivo e apoio nesse trabalho.*
- ✓ *A intensa dedicação e colaboração de Patrícia Kaori.*
- ✓ *Aos professores do LCCQS, Dr. Júlio Santos Rebouças e Dr. José Geraldo de Paiva Espínola por toda colaboração.*
- ✓ *A todos os colegas do laboratório, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: Ellen, Michele, Káline, Franklin, André, Victor Hugo, Evandro, Handerson, Hundemberg, Israel, Dariston, Mirela, Márcia, Fernanda, Sol, Geórgia, Jaqueline, João, Francisco, Jandeilson, Hellockston e Haryane.*
- ✓ *Ao funcionário Marcos Pequeno pelo apoio oferecido.*
- ✓ *Aos grandes amigos Ellen, Michele, Káline, Mirela, Francisco, Jandeilson Hellockston e Valdicléa pelo companheirismo.*
- ✓ *A CAPES pelo apoio financeiro.*
- ✓ *Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/Unicamp na pessoa do Prof. Dr. Cláudio Aioldi.*
- ✓ *Ao amigo Ramon do IQ/Unicamp (LATMAT) pelo encaminhamento das minhas amostras.*
- ✓ *Ao amigo Kleber do Lacom/UFPB pelas análises de DRX.*

“Os sonhos devem ser ditos para começar a se realizarem. E como todo projeto, precisam de uma estratégia para ser alcançados. O adiamento destes sonhos desaparecerá com o primeiro movimento”.

Paulo Coelho

RESUMO

Título: Intercalação de etilenodiamina em vermiculita e adsorção do corante reativo azul de remazol RN utilizando métodos quimiométricos

Autora: Líbia Nayane Fernandes de Queiroga

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

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando J.V.E. de Oliveira

Palavras-chave: vermiculita, etilenodiamina, corante, planejamento experimental, métodos quimiométricos.

O argilomineral vermiculita foi modificado por intercalação de etilenodiamina (*en*) em meio ácido. Para isto, foi empregado um planejamento fatorial 2^4 , cujos fatores escolhidos foram: temperatura da reação de intercalação, concentração de en^+ , tempo de agitação e lixiviação da vermiculita, no total foram obtidas 16 amostras de vermiculita preparadas em diversas condições experimentais. A resposta avaliada foi a percentagem de nitrogênio. As matrizes pura e modificadas foram caracterizadas através das técnicas de análise elementar de CHN; difração de raios X; espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . Um estudo quimiométrico foi realizado utilizando os espectros na região do infravermelho das 16 amostras para investigar o efeito das condições experimentais na modificação de vermiculita. Os resultados mostraram que a temperatura de reação e o processo de lixiviação do sólido tem influência relevante em termos de propriedades estruturais da vermiculita. Os dados de análise elementar forneceram o valor de $0,54 \text{ mmol g}^{-1}$ para a quantidade de grupos orgânicos, sugerindo a efetividade da reação de intercalação de etilenodiamina protonada (en^+) no espaço interlamelar do material. O sólido otimizado foi aplicado em processo de adsorção do corante reativo azul de remazol RN em solução aquosa, utilizando o planejamento fatorial, na qual as variáveis foram: temperatura e tempo de agitação, as respostas foram dadas pela absorção no UV-VIS da banda característica do corante. Os resultados mostraram que a vermiculita modificada é um adsorvente eficiente para a remoção do corante reativo azul de remazol RN em solução aquosa e que a aplicação do planejamento experimental é importante para a determinação das melhores condições das variáveis experimentais.

ABSTRACT

Title: Ethylenediamine intercalation in vermiculite of reactive dye Remazol Blue RN using chemometric methods and adsorption

Author: Líbia Nayane Fernandes de Queiroga

Supervisor 1: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Supervisor 2: Prof. Dr. Fernando J.V.E. de Oliveira

Keywords: vermiculite, ethylenediamine, dye, experimental design, chemometric methods.

The clay mineral vermiculite was modified by intercalation of ethylenediamine (*en*) in acidic medium based on a 2^4 factorial design, the selected variables were: temperature of the intercalation reaction, concentration of en^+ , time under stirring and acid leaching of the vermiculite. Sixteen different experimental conditions were carried out and the evaluated response was the percentage of nitrogen in each sample. The pristine and modified matrices were characterized through the following techniques, elemental analysis of CHN, x-ray diffraction, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance for ^{29}Si nucleus. A chemometric study was performed by using the sixteen infrared spectra to investigate the effect of the experimental conditions in the modification of vermiculite. The results showed that temperature of the reaction and the leaching process of the solid have relevant influence in terms of structural properties of vermiculite. The elemental analysis data gave 0.54 mmol g^{-1} for the amount of organic groups, suggesting the effectiveness of the intercalation reaction of protonated ethylenediamine (en^+) in the interlayer space of the material. The solid obtained under optimized conditions was applied to adsorption of the reactive dye Remazol Blue RN from aqueous solutions, by using a 2^2 factorial design, the variables studied were: temperature and time of reaction, and the response was given by the UV-Vis absorption of the dye typical band. The results showed that the modified vermiculite is an efficient adsorbent for removing of Remazol blue RN from aqueous solution and the application of experimental design is important for determining the best conditions for the experimental variables.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
1.2. Fundamentação Teórica	3
1.2.1. <i>Silicatos</i>	3
1.2.1.1. <i>Vermiculita</i>	5
1.2.1.2. <i>Híbridos inorgânico-orgânicos</i>	6
1.3. Modificação de argilominerais	7
1.3.1 <i>Reação de intercalação</i>	8
1.4. Ativação ácida	9
1.5. Corantes	10
1.5.1. <i>Tipos de corantes</i>	11
1.5.2. <i>Adsorção</i>	13
1.5.2.1. <i>Remoção de corante</i>	14
1.6. Quimiometria	15
1.6.1. <i>Planejamento Experimental</i>	15
1.6.2. <i>Reconhecimento de padrões</i>	17
1.6.2.1. <i>Pré-processamento de dados</i>	18
2. PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1. Reagentes e solventes	20

2.2. Purificação da vermiculita natural	20
2.3. Ativação ácida da vermiculita	21
2.4. Capacidade de troca catiônica da vermiculita	21
2.5. Planejamento experimental para modificação da vermiculita com en⁺	21
2.6. Adsorção de corante reativo azul de remazol RN	23
2.6.1. Ensaio de adsorção de corante.....	23
2.6.2. Planejamento experimental.....	23
2.7. Programas Computacionais	24
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA	25
3.1. Análise Química da vermiculita pura	25
3.2. Análise Elementar	25
3.3. Difractometria de raios X	25
3.4. Espectroscopia na região do infravermelho	26
3.5. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si no estado sólido	26
3.6. Espectroscopia na região do UV-VIS	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1. Caracterização da vermiculita pura e modificada	27
4.1.1. Composição Química da vermiculita pura.....	27
4.1.2. Capacidade de troca catiônica.....	27
4.1.3. Análise elementar da vermiculita modificada.....	28
4.1.4. Difractometria de raios X.....	32
4.1.5. Espectroscopia na região do infravermelho.....	36
4.1.6. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si no estado sólido.....	44
5. APLICAÇÃO	46
5.1. Adsorção de corante	46

6. CONCLUSÕES.....	52
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédrica, unidades estruturais dos argilominerais.....	4
Figura 1.2. Ilustração da estrutura da vermiculita.....	6
Figura 1.3. Representação do processo de intercalação em uma matriz de filossilicato. [Adaptado da ref. 15].....	8
Figura 1.4. Estrutura do corante reativo azul de remazol RN.....	12
Figura 4.1. Gráfico dos resíduos deixados pelo ajuste do modelo pelas respostas previstas.....	31
Figura 4.2. Superfície de resposta para os fatores L e T aplicada aos dados de %N.....	32
Figura 4.3. Difratogramas de raios X para V1 (a), V2 (b) e V3 (c).....	33
Figura 4.4. Arranjo do en^+ no espaço interlamelar da vermiculita, com carga média (a) e carga elevada (b). Adaptado da ref. 44.....	35
Figura 4.5. Espectros originais na região do infravermelho da amostra pura V1 (a) e das 16 amostras do planejamento (b).....	36
Figura 4.6. Espectros pré-processados na região do infravermelho das 16 amostras do planejamento.....	37

Figura 4.7. Gráfico dos escores das componentes principais 1 e 2.....	38
Figura 4.8. Gráfico dos escores das componentes principais 1 e 3.....	39
Figura 4.9. Gráfico dos loadings da CP1, CP2 e CP3.....	40
Figura 4.10. Gráficos dos espectros pré-processados na região do infravermelho das amostras não lixiviadas (a) e lixiviadas (b).....	41
Figura 4.11. Espectros pré-processados na região do infravermelho das amostras 4 e 5.....	42
Figura 4.12. Espectros pré-processados na região do infravermelho das amostras 9 e 11.....	43
Figura 4.13. Dendrograma baseado nos espectros na região do infravermelho das 16 amostras.....	44
Figura 4.14. Espectros de RMN de ^{29}Si da amostra 3 (a) e amostra 9 (b).....	45
Figura 5.1. Ilustração da adsorção do corante reativo azul de remazol RN em solução aquosa pelo argilomineral vermiculita modificada com en^+	46
Figura 5.2. Isoterma de adsorção do corante reativo azul de remazol RN em solução aquosa obtida da amostra 3.....	47
Figura 5.3. Ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir no processo de adsorção do corante reativo azul de remazol RN sobre a amostra 3..	48

Figura 5.4. *Gráfico dos resíduos deixados pelo ajuste do modelo pelas respostas previstas.....50*

Figura 5.5. *Superfície de resposta para os fatores t e T aplicada aos dados adsorção.....51*

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4	3
Tabela 2.1. Níveis usados no planejamento fatorial 2^4 para os fatores concentração (C) (mol L^{-1}), temperatura T ($^{\circ}\text{C}$), tempo de agitação t (h) e Lixiviação.....	22
Tabela 2.2. Matriz do Planejamento Fatorial 2^4 usado para intercalação de vermiculita.....	22
Tabela 2.3. Níveis usados no planejamento fatorial 2^2 para os fatores a temperatura do agitador T ($^{\circ}\text{C}$) e tempo de agitação t (h).).....	24
Tabela 2.4. Matriz do Planejamento fatorial 2^2 usado no experimento de adsorção do corante reativo azul de remazol RN na vermiculita otimizada.....	24
Tabela 4.1. Composição química percentual da vermiculita pura.....	27
Tabela 4.2. Percentuais de carbono (% C), nitrogênio (% N) e hidrogênio (% H), grau de funcionalização (G).....	28
Tabela 4.3. Resposta (R) do planejamento fatorial 2^4	29
Tabela 4.4. Valores dos efeitos principais e seus erros padrão da reação de modificação da vermiculita com etilenodiamônio (en^+).....	29
Tabela 4.5. Dados do espaçamento basal (d) para vermiculita pura e modificada com en^+ no plano (002).....	35

Tabela 5.1. Constantes obtidas do ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir para a remoção de corante reativo azul de remazol RN em vermiculita em⁺48

Tabela 5.2. Resposta R (mg g⁻¹) do planejamento fatorial 2² em duplicata.....49

Tabela 5.3. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2² e seus erros padrão.....49

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

V1	Vermiculita sódica não lixiviada
V_L	Vermiculita lixiviada protonada
V2	Amostras não lixiviadas
V3	Amostras lixiviadas
en	Etilenodiamina
en⁺	Etilenodiamônio
C	Concentração de etilenodiamina
T	Temperatura
t	Tempo de agitação
L	Lixiviação
di	Dioctaédrica
tri	Trioctaédrica
CTC	Capacidade de troca catiônica
C_e	Concentração de equilíbrio do corante
q	Quantidade do corante adsorvida
b	Constante da equação de Langmuir
q_{máx}	Quantidade máxima de corante adsorvido
R²	Coeficiente de correlação
RP	Reconhecimento de Padrões
ACP	Análise de Componentes Principais
AAH	Análise de Agrupamentos Hierárquica
CP1	Componente principal 1
CP2	Componente principal 2
CP3	Componente principal 3
SNV	Variação normal padrão
d	Espaçamento basal
R	Resposta do planejamento fatorial

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
CHN	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
meq	Miliequivalentes

1. INTRODUÇÃO

O homem utiliza os argilominerais em várias aplicações desde a civilização pré-histórica, pois esses materiais possuem grande versatilidade em termos de sofrerem reações de superfície. Dependendo da estrutura do sólido e de suas propriedades específicas, tais como área superficial específica, capacidade de troca iônica, etc, os argilominerais são amplamente utilizados em cerâmicas, indústria de papel, catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos¹.

O interesse na utilização dessas matrizes inorgânicas vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao baixo custo. A possibilidade de modificação química dos argilominerais permite a sua utilização em diversos tipos de aplicações tecnológicas².

Os argilominerais podem ser modificados para reagir com compostos orgânicos, resultando em um material híbrido. Entre esses argilominerais encontra-se a vermiculita, que apresenta características únicas, como estrutura lamelar, capacidade de troca iônica e composição química conhecida, possibilitando interações com substâncias orgânicas na sua superfície ou na região interlamelar. Uma das características marcantes destas interações é que a presença de moléculas de diferentes funcionalidades altera a estrutura da vermiculita, obtendo-se um material de alto potencial de aplicação. Um dos principais processos de modificação da vermiculita é a intercalação, que consiste na inserção ou ancoramento reversível de moléculas orgânicas no espaço interlamelar^{3, 4}.

Visando o conceito de sustentabilidade, para que sejam evitados desperdícios tanto de materiais como de tempo, a quimiometria⁵ pode ser aplicada realizando o planejamento fatorial no estudo do processo de obtenção da vermiculita modificada, além disso, alguns dos resultados podem ser analisados por métodos quimiométricos.

1.1. Objetivos

O presente trabalho tem como finalidade a obtenção de um material funcional, através da intercalação de etilenodiamina protonada, também denominada etilenodiamônio (en^+), em vermiculita utilizando planejamento fatorial; o estudo dos fatores de reação de modificação da matriz utilizando métodos quimiométricos; a caracterização dos materiais e a aplicação da matriz modificada na adsorção do corante reativo azul de remazol RN.

Os objetivos específicos são:

- Empregar um planejamento fatorial para otimizar as condições de preparo do híbrido inorgânico-orgânico com intercalação de etilenodiamina protonada em vermiculita pura e lixiviada.
- Caracterizar tanto os materiais obtidos quanto a vermiculita pura usando as técnicas de análise química, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN); difração de raios X; espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido.
- Empregar um planejamento fatorial para avaliar os parâmetros experimentais do processo de adsorção do corante aniônico na vermiculita modificada otimizada.
- Avaliar o efeito das condições experimentais na modificação de vermiculita utilizando a análise de componentes principais e análise de agrupamentos hierárquica aplicada aos espectros na região do infravermelho.
- Aplicar a vermiculita modificada otimizada na adsorção de corante aniônico.

1.2. Fundamentação Teórica

1.2.1. Silicatos

A classe mineral dos silicatos é de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação⁶.

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis formados por tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, podem formar diferentes grupos de compostos. Constata-se que há relação entre as condições de origem dos silicatos e o grau de polimerização. Dependendo da polimerização e da participação dos oxigênios entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou configurações tridimensionais⁶. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Classificação dos silicatos de acordo com os arranjos dos grupos tetraédricos SiO_4 .

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO_4
<i>Nesosilicatos</i>	<i>Isolados</i>
<i>Sorosilicatos</i>	<i>Duplos</i>
<i>Ciclossilicatos</i>	<i>Anéis</i>
<i>Inossilicatos</i>	<i>Cadeias simples ou duplas</i>
<i>Filossilicatos</i>	<i>Folhas</i>
<i>Tectossilicatos</i>	<i>Estruturas tridimensionais</i>

Dentre as várias classes dos silicatos, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Inseridos nesta classe encontram-se os argilominerais, que são mais extensivamente investigados⁶. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contém basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos, como Fe, Ca, Na, K), sendo que na composição geral, invariavelmente apresentam moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar⁶.

As camadas da maioria dos argilominerais naturais são gerados por uma combinação de folha octaédrica e folhas tetraédricas, como mostra a figura 1.1, normalmente classificadas em dois grupos de filossilicatos hidratados que têm o arranjo estrutural em camadas dos tipos 1:1 ou 2:1. A primeira estrutura em camadas consiste de uma única folha tetraédrica, situada entre uma folha octaédrica de fórmula química $M(OH)_6$ onde M é normalmente Mg^{2+} ou Al^{3+} ⁷.

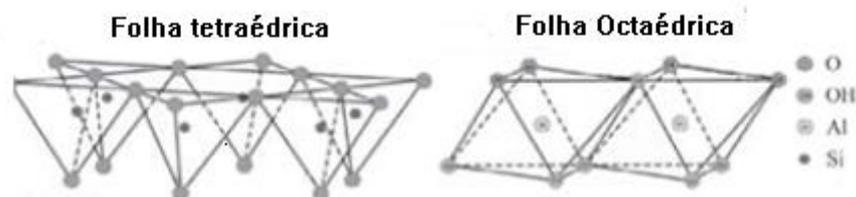


Figura 1.1. Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédrica, unidades estruturais dos argilominerais. [Adaptado da ref. 8].

Os filossilicatos são classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito grupos. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar⁶.

Os argilominerais dispõem de grupos hidroxilados sobre a superfície, os quais desempenham um papel fundamental quanto à reatividade. Outro aspecto é que possuem propriedades lamelares que permitem

modificações químicas, que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes na região interlamelar⁶. Dentre os diversos sistemas inorgânicos lamelares, a estrutura da vermiculita será destacada por ser objeto de estudo deste trabalho.

1.2.1.1. Vermiculita

A vermiculita, mineral pertencente à classe de compostos dos filossilicatos é normalmente formada pela alteração hidrotérmica de minerais do tipo mica, tais como biotita e flogopita. Este sólido é encontrado na Austrália, Brasil, China, Quênia, África do Sul, EUA e Espanha⁹.

A unidade estrutural básica da vermiculita corresponde a uma folha octaédrica e duas folhas tetraédricas. Por ser constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, a vermiculita é um tipo de filossilicato do tipo 2:1. A folha octaédrica consiste de Mg, Fe, ou íons Al cercado por seis átomos de oxigênio e hidroxilas e a folha tetraédrica consiste em uma matriz de Si e dos íons Al cercado por quatro átomos de oxigênio. A vermiculita apresenta uma deficiência de carga negativa (a carga de filossilicatos é normalmente expressa em uma unidade de fórmula e designada como X), que varia entre $X \sim 0,6$ e $0,9$ e que é compensada pela presença de alguns cátions interlamelares que são comumente íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e raramente de Na^{+} .⁹

A figura 1.2 mostra a estrutura da vermiculita, mostrando uma lamela do tipo 2:1.

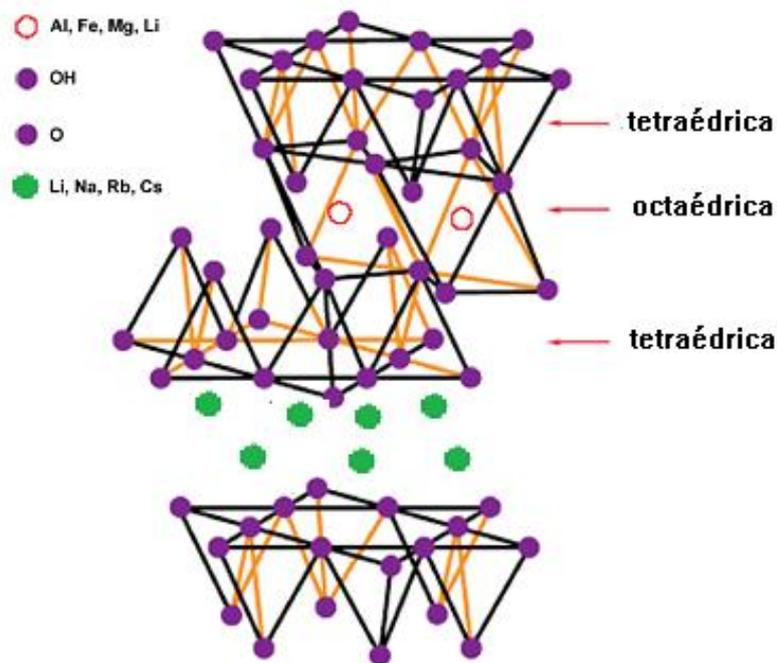


Figura 1.2. Ilustração da estrutura da vermiculita.

O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes (meq) do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca catiônica que varia na faixa de 80-150 meq/100g para a vermiculita^{3, 8}.

1.2.1.2. Híbridos inorgânico-orgânicos

Em 1946 no leste de Chiapas, em Bonampak, México, aconteceu uma surpreendente descoberta arqueológica. Neste local havia uma impressionante parede contendo pinturas com cores azul brilhante e ocre feitas pela civilização Maia. O que acabou por ser um pigmento até então desconhecido veio a ser conhecido como Azul Maia. A característica mais notável do Azul Maia era a sua durabilidade, apesar da deterioração inevitável das pinturas nas paredes, o pigmento havia resistido mais de doze séculos. Na verdade, o pigmento além de resistir à biodegradação, também tinha estabilidade quando exposto ao ataque de ácidos, álcalis e solventes orgânicos¹⁰.

Depois de meio século, sofisticadas técnicas analíticas desvendaram o segredo do pigmento Azul Maia. O pigmento não era um mineral de cobre, nem era originado de rochas marinhas alcalinas como Lazurita, como se pensava inicialmente. O Azul Maia era um híbrido inorgânico-orgânico, consistindo em um material com moléculas do corante azul natural conhecido como índigo encapsulado nos canais de um mineral de argila conhecido como paligorsquita. Este material combina a cor do pigmento orgânico e a resistência do hospedeiro inorgânico, esse sinergismo confere com propriedades e desempenho bem superiores aos de seus componentes separados¹⁰.

Com esse breve histórico sobre híbridos inorgânico-orgânicos, tornar-se possível entender a importância da combinação de uma matriz inorgânica com um composto orgânico, e é cada vez maior o interesse pela obtenção desse material, já que os materiais híbridos inorgânico-orgânicos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com muitas aplicações como: catálise e adsorção de corantes, fármacos, metais pesados e agroquímicos¹¹.

1.3. Modificação de argilominerais

Os argilominerais podem ser modificados por diversas rotas incluindo a interação com compostos orgânicos e inorgânicos. Estas modificações continuam a atrair muita atenção, pois possibilitam a síntese de materiais com funcionalidades específicas direcionadas para aplicações em catálise, adsorção, suportes cromatográficos, entre outras⁶.

O desenvolvimento de reações é muito diversificado sendo dependente da natureza dos argilominerais podendo ocorrer na superfície e/ou na região interlamelar¹⁰.

Existem vários mecanismos de reação para obtenção de argilominerais modificados organicamente, cujo principal é a intercalação direta de moléculas simples, que será o foco deste trabalho juntamente com a lixiviação ácida. Outras formas de modificações de argilominerais

incluem as reações de troca iônica com cátions metálicos, reações com silanos e pilarização^{2, 6, 12}.

1.3.1. Reação de intercalação

Um número notável de investigações tem sido focado na obtenção de filossilicatos modificados através de processo de intercalação utilizando espécies diferentes, tais como aminas alifáticas e aromáticas, organocátions, complexos e polímeros¹³.

A intercalação envolve a inserção reversível de espécies convidadas, como moléculas, átomos ou íons em uma rede cristalina e formam novos materiais a partir do precursor hospedeiro¹⁴. Como mostra a figura 1.3.

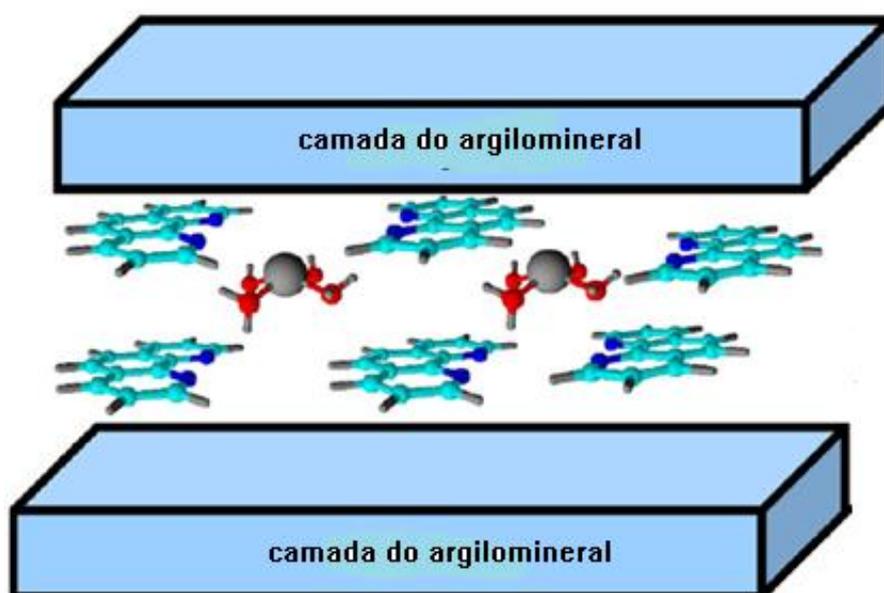


Figura 1.3. Representação do processo de intercalação em uma matriz de filossilicato. [Adaptado da ref. 15].

A interação entre a matriz inorgânica e as espécies convidadas é baseada na interação dipolo-dipolo ou em ligações de hidrogênio¹⁴.

As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros com diâmetros

variando de 4 a 18 Å, o que permite a interação com moléculas de diversos tamanhos¹².

Devido ao fato da vermiculita, apesar de ser um argilomineral pouco expansível, apresenta grande capacidade de intercalação de espécies convidadas na região interlamelar, diversos trabalhos foram realizados com a modificação da vermiculita com íons alquilamônio e aminas alifáticas¹³⁻¹⁷.

1.4. Ativação ácida

O tratamento de argilominerais com ácidos inorgânicos fortes é frequentemente chamado de ativação ácida ou lixiviação ácida, sendo uma das modificações químicas mais comuns de argilominerais, é utilizada tanto nas indústrias como na pesquisa acadêmica¹⁸.

O processo de lixiviação ácida consiste no tratamento de argilomineral com uma solução de ácido mineral, geralmente HCl ou H₂SO₄. A ativação ácida em minerais de argilas tem sido o foco de interesse científico, devido ao fato desses materiais possuírem maior área superficial do que o material natural. Dependendo da extensão da ativação pelo ácido, o sólido resultante pode conter camadas inalteradas e estrutura de sílica amorfa^{18, 19}.

O tratamento ácido em argilominerais é normalmente preparado utilizando uma quantidade fixa de ácido, a fim de remover a proporção desejada de cátions das folhas do sólido. Durante a ativação ácida de minerais de argilas os íons da camada octaédrica são lixiviados¹⁹.

O primeiro passo do ataque ácido é remover os cátions permutáveis por prótons. O segundo efeito é a remoção de Al, Mg e Fe das folhas octaédrica e tetraédrica, mantendo os tetraedros de SiO₄ intactos²⁰.

Durante o tratamento com ácido, muitas alterações ocorrem na estrutura do argilomineral, devido à dissolução dos íons estruturais e rearranjo da estrutura, esses efeitos dependem do caráter individual do

mineral, sendo a illita e a caulinita os minerais mais resistentes ao ataque ácido^{18, 21}.

As propriedades finais do produto lixiviado dependem não só do tipo de argilomineral, mas também da temperatura, tempo de tratamento e concentração de ácido. Todos os parâmetros fundamentais que afetam o processo de tratamento com ácido devem ser cuidadosamente considerados na preparação destes materiais²¹.

Argilominerais como esmectita e vermiculita variam em sua composição química, o que influencia na carga da camada, capacidade de troca catiônica, a capacidade de adsorção e morfologia. Estes aspectos também irão influenciar no tratamento ácido²¹.

Do ponto de vista da escolha de adsorventes, os argilominerais lixiviados tornam-se mais favoráveis do que os não lixiviados. No entanto, devido à perda de cátions trocáveis e colapso da estrutura, os argilominerais ativados podem se tornar desfavoráveis na intercalação de compostos orgânicos²².

Apenas alguns poucos trabalhos relatam a adsorção de corantes e metais pesados utilizando argilominerais ácidos. Portanto, o estudo de argilominerais submetidos ao tratamento ácido como um material para modificações orgânicas vem se tornando cada vez mais atraente²².

1.5. Corantes

Os corantes têxteis têm sido empregados para a pintura e tingimento de pele e roupa desde o início da humanidade, sendo originados de fontes naturais até o século XIX. Estatísticas recentes mostram que a produção e o consumo de corantes em todo o mundo chegaram cerca de 700.000 toneladas por ano. Recentemente, toneladas de corantes e pigmentos são produzidas anualmente e mais de 10% persistem nos efluentes industriais. O descarte desses corantes para os rios e lagos pode causar graves danos ao meio aquático e aos seres humanos devido aos efeitos mutagênicos e cancerígenos^{9, 23}.

Os corantes fornecem cor na água, sendo um poluente visível, que irá persistir no fluxo de água. A cor adquirida pelo corpo de água irá inibir o crescimento de plantas aquáticas, reduzindo a penetração de luz solar, e assim, afetando a atividade fotossintética normal das plantas. Além disso, devido à alta capacidade de absorção de energia solar na faixa visível do espectro, a água colorida limita a biota aquática a uma pequena profundidade, diminuindo conseqüentemente a capacidade de fluxo de água. Por isso, é de grande importância fornecer tratamento de resíduos para as indústrias a fim de minimizar o efeito dessas substâncias nos efluentes antes do descarte^{23, 24}.

Embora existam várias técnicas disponíveis para o tratamento de corantes, tais como biodegradação, oxidação química, fotodegradação eletroquímica, etc, a maioria destes métodos não é totalmente viável. A principal razão é porque os corantes são substâncias de estruturas aromáticas complexas com resistência a muitos produtos químicos, agentes oxidantes, calor e biodegradação^{23, 24}.

1.5.1. Tipos de corantes

As moléculas de corantes têxteis têm dois componentes principais: o cromóforo que é o grupo responsável pela cor e o auxocromo que é o grupo responsável pela afinidade com as fibras.

As águas provenientes de resíduos têxteis contêm vários tipos de corantes sintéticos. Esses corantes podem ser classificados em três grandes categorias: aniônicos, catiônicos e não iônicos²⁵.

Os corantes aniônicos são apresentados com cargas residuais negativas e são usados no tingimento de fibras têxteis. Devido ao fato dos corantes aniônicos serem carregados negativamente, a superfície das argilas naturais precisa ser modificada por uma espécie catiônica para processos de adsorção^{25, 26}. Tipos de corantes aniônicos:

Corantes ácidos: são corantes têxteis comerciais amplamente utilizados em termos da quantidade de produção e consumo. Devido à grande

variedade de corantes ácidos disponíveis, os corantes ácidos são comumente classificados em vários grupos com relação ao fator de tingibilidade e estrutura química²⁷.

Corantes diretos: possuem boa afinidade com fibras celulósicas, baixo custo, gama de cores, boa resistência à luz e geralmente solúveis em água. Quimicamente, a maioria destes corantes são compostos do tipo azo com grupos orgânicos sulfônicos²⁴.

Corantes reativos: são os mais comuns corantes sintéticos utilizados na indústria de tingimento. Este tipo de corante é altamente solúvel em água e possui grupos reativos que podem formar ligações covalentes entre o corante e a fibra dos tecidos. São comumente usados para tingir algodão e outras fibras celulósicas, como lã e nylon²⁸. Neste trabalho foi utilizado o corante reativo azul de remazol RN, cuja estrutura está ilustrada na figura 1.4, destacando-se os grupos sulfônicos presentes.

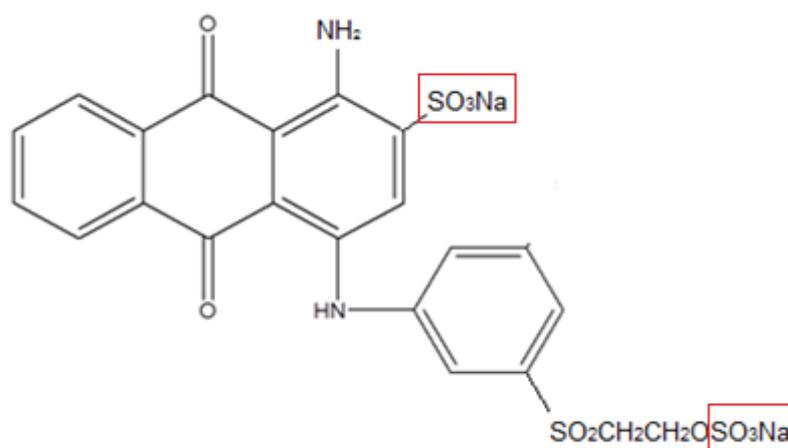


Figura 1.4. Estrutura do corante reativo azul de remazol RN.

Os corantes catiônicos têm esta propriedade proveniente da carga positiva que é geralmente deslocalizada em todo o sistema cromóforo, embora seja provavelmente mais localizado nos átomos de nitrogênio. Um dos corantes catiônicos é o corante básico que é considerado como uma das classes mais problemáticas deste tipo de substância.

Geralmente, estes corantes são assim chamados por causa de sua afinidade a materiais têxteis com carga líquida negativa. Corantes básicos foram classificados de acordo com a sua composição química, bem como propriedades de tingimento. Esta classe de corante pode ser aplicada a lã, seda e couro²⁹.

Corantes não iônicos referem-se a corantes que não são ionizados em meio aquoso. Os corantes não iônicos inclui o corante disperso. Devido à sua natureza não iônica estes corantes passam por uma modificação química, tornando-se espécies catiônicas podendo assim, ser intercalados ou adsorvidos em argilas produzindo o híbrido corante/argila^{30, 31}.

1.5.2. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície e um dos principais processos físico-químicos aplicados ao tratamento de águas residuais, devido à sua eficácia na diminuição da concentração de corantes orgânicos dissolvidos em efluentes, remoção de odores, poluentes, íons metálicos, etc²⁴.

As isotermas de adsorção desempenham um papel muito importante para a compreensão do mecanismo de adsorção e representam as relações de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase sólida e a sua concentração na fase líquida. A capacidade máxima de adsorção pode ser determinada a partir do modelo ajustado às isotermas de adsorção através da variação da concentração do corante com a massa do adsorvente^{28, 32}. O modelo de Langmuir está entre os mecanismos mais comuns que descrevem o sistema de adsorção sólido-líquido³². Assim, a equação de Langmuir é dada pela seguinte equação modificada:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + (b \cdot C_e)} \quad (1)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio do corante (mg L^{-1}), q_e é a quantidade do corante adsorvida (mg) por massa de vermiculita (g) no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ representa a quantidade máxima de corante adsorvido por grama de adsorvente e b é a constante de adsorção de Langmuir ²⁸. A forma linear da equação de Langmuir é dada pela equação (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{b \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (2)$$

Os valores das constantes de Langmuir podem ser calculados através do gráfico de C_e/q_e contra C_e . Os coeficientes linear e angular do gráfico de C_e/q_e versus C_e permitem obter os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e b .³²

1.5.2.1. Remoção de corante

O processo mais comum utilizado na remoção de corantes dos efluentes industriais é a adsorção. Este processo tem grande aplicação industrial, pois associa o seu baixo custo ao elevado desempenho. A exploração de alternativas baratas e eficazes para a remoção de corantes a partir de águas residuais é foco de intensa pesquisa, dos quais os argilominerais são fortes candidatos devido a sua abundância no meio ambiente, baixo custo e alta capacidade adsortiva^{16, 23}.

Os argilominerais aplicados em adsorção de corantes em solução aquosa consistem em dois tipos: argilas naturais e argilas organicamente modificadas, que são denominadas de argilas organofílicas. Para a argila natural, a carga negativa da estrutura lhe dá a capacidade de trocar espécies carregadas positivamente pela substituição dos cátions trocáveis no espaço interlamelar. No entanto, a argila natural geralmente tem baixa capacidade de adsorção de corantes aniônicos devido à mesma natureza da carga de superfície. Assim o uso de argilas organofílicas é uma

alternativa e por isso, têm sido empregadas como adsorventes não só de corantes, mas de outros poluentes¹⁶.

1.6. Quimiometria

A quimiometria começou formalmente na primeira metade da década de 70 e usa métodos matemáticos e estatísticos para analisar experimentos, e para fornecer informações relevantes por meio da análise de dados químicos^{33, 34}.

Os trabalhos em quimiometria podem ser agrupados em três áreas principais: planejamento experimental e técnicas de reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada^{33,35}. Neste trabalho foram usados o planejamento experimental e as técnicas de reconhecimento de padrões.

1.6.1. Planejamento Experimental

O planejamento fatorial⁵ é uma ferramenta estatística útil e sua principal aplicação reside na triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico. Após este processo de triagem das variáveis mais significativas, são executados experimentos que permitem um melhor conhecimento do sistema em estudo³³. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer o tipo de informação que se busca⁵. Cada efeito principal ou estimativa pode ser calculado a partir dos resultados do planejamento fatorial, usando a seguinte equação:

$$\text{efeito} = \bar{R}_{+,i} - \bar{R}_{-,i} \quad (3)$$

onde $\bar{R}_{+,i}$ e $\bar{R}_{-,i}$ são valores médios da resposta do planejamento para os níveis alto (+) e baixo (-)³⁶.

Para obter uma estimativa do erro experimental e , a partir daí, avaliar a significância estatística dos efeitos, é preciso que o experimento seja realizado em duplicata e que os experimentos sejam executados em ordem aleatória³³. O cálculo do erro padrão de um efeito (S_{efeito}) corresponde à raiz quadrada da variância do efeito (s^2).

$$S_{efeito} = \sqrt{s^2} \quad (4)$$

A variância de um efeito é a combinação linear das variâncias das replicatas de cada experimento e pode ser representada por:

$$s^2 = \sum \left(\frac{n_i}{N} \right)^2 \frac{s_i^2}{n_i} \quad (5)$$

onde s_i^2 , n_i e N , são respectivamente a variância, número de replicatas e o número de experimentos.

Com o erro padrão podem ser construídos intervalos de confiança para os valores dos efeitos, a partir da seguinte equação:

$$\hat{E} - t_v \times S_{efeito} < I < \hat{E} + t_v \times S_{(efeito)}. \quad (6)$$

onde \hat{E} representa o verdadeiro valor de um efeito e t é o valor crítico da distribuição t de Student com v graus de liberdade.

Os efeitos são estatisticamente significativos se suas estimativas forem superiores ao produto do erro padrão com o ponto da distribuição de Student, porque só assim o intervalo de confiança não incluirá o valor zero⁵.

Os erros dos experimentos realizados sem replicação são chamados de erro agregado, e não podem ser estimados seguindo a forma descrita acima.

O erro agregado pode ser obtido considerando que os efeitos principais e as interações mais relevantes são suficientes para descrever a superfície de resposta, as demais interações só podem ser atribuídas às flutuações aleatórias, sendo definida pela expressão:

$$z = \frac{\sum \sqrt{e^2}}{g} \quad (7)$$

onde e representa o valor da interação irrelevante e g o número de graus de liberdade⁵.

1.6.2. Reconhecimento de padrões

Os métodos de Reconhecimento de Padrões (RP) podem ser aplicados com diferentes finalidades, entre elas a análise exploratória de dados e a classificação de amostras. Neste trabalho foi utilizada a análise exploratória de dados.

A análise exploratória de dados é usada para detectar padrões de associação no conjunto de dados, a partir dos quais se podem estabelecer relações entre objetos e variáveis, descobrir objetos anômalos ou agrupar objetos. Os dois métodos de análise exploratória mais utilizados são a Análise de Componentes Principais (ACP) e a Análise de Agrupamentos Hierárquica (AAH)³³.

A análise de componentes principais é feita a partir da diagonalização da matriz de covariância $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$, em que \mathbf{X} representa a matriz dos dados originais. A matriz \mathbf{X} pode ser geometricamente representada em um espaço multidimensional. O maior autovalor de $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$ é interpretado como a quantidade de informação estatística explicada pelo vetor ou componente principal 1 (CP1), que aponta na direção da máxima variância para o conjunto de dados investigados³⁷.

O segundo componente principal (CP2), é ortogonal a CP1 e explica o máximo da variância residual dos dados. A projeção dos dados sobre esses dois eixos produz uma representação gráfica

estatística e reproduz a máxima informação que pode ser comprimida em duas dimensões e que pode ajudar a detectar padrões escondidos nos dados originais. A redução é baseada no fato de que as componentes principais são ortogonais e, portanto, não correlacionadas. As componentes principais são combinações lineares das variáveis originais.

Assim, os dados originais são projetados para um novo sistema de coordenadas em que os objetos são descritos pelos escores e as variáveis pelos loadings³⁷.

A Análise de Agrupamentos Hierárquica é uma técnica que examina as distâncias interponto entre amostras do conjunto de dados e representa esta informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma. Quanto menor essa distância, maior a similaridade entre os objetos ou variáveis^{33, 39}.

1.6.2.1. Pré-processamento de dados

O pré-processamento é qualquer transformação aplicada aos dados originais com o objetivo de remover ou reduzir as fontes irrelevantes de variação^{39, 40}.

Existem dois tipos de pré-processamento, o que opera nas amostras e o que opera nas variáveis. A ferramenta de pré-processamento por linhas, opera em uma amostra e sob todas as variáveis, já a ferramenta de pré-processamento por colunas, opera em uma variável e sob todas as amostras³⁹.

Neste trabalho foram realizados dois tipos de pré-processamento por linhas, a variação normal padrão (SNV - Standard Normal Variate) e a suavização, e um tipo de pré-processamento por coluna, a centralização dos dados na média.

A variação normal padrão pode ser utilizada para minimizar os efeitos decorrentes de problemas de linha de base, inclinações e curvaturas de espectros, devido principalmente ao espalhamento de luz. O

espalhamento é fortemente dependente do comprimento de onda da luz, do tamanho das partículas, do índice de refração, etc⁴¹.

A correção é realizada pela normalização de cada espectro pelo desvio padrão, conforme ilustrado pela equação 8 a seguir:

$$\text{Espectro corrigido} \quad x_{i(SMV)} = \frac{(x_i - \bar{x}_i)}{s} \quad (8)$$

onde x representa um vetor da amostra i com p comprimentos de onda, \bar{x}_i é a média do vetor contendo o espectro i da matriz \mathbf{X} e s é o desvio padrão.

A suavização é um método utilizado para reduzir matematicamente ruídos aleatórios a fim de aumentar a relação sinal/ruído. Para a utilização deste método existem diferentes filtros digitais, tais como: média móvel, Savitzky-Golay, etc.³⁹. Neste trabalho será abordada apenas a técnica de suavização com filtro Savitzky-Golay.

O filtro de Savitzky-Golay resulta no ajuste de um polinômio de grau de baixa ordem aos pontos da janela (intervalo), através do método de mínimos quadrados⁴². Como resultado tem-se espectros semelhantes aos originais com os ruídos suavizados.

A centralização dos dados na média é realizada subtraindo de cada variável o valor médio de todas as variáveis³⁹, sendo representada pela equação (9).

$$x'_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (9)$$

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e solventes

As amostras de vermiculita natural foram provenientes da região de Santa Luzia, PB.

Os reagentes utilizados para a purificação da vermiculita foram o ácido acético (MERCK), acetato de sódio (MERCK), cloreto de sódio (VETEC) e peróxido de hidrogênio (MERCK). O reagente utilizado para o processo de intercalação foi etilenodiamina, 99% (ALDRICH). O solvente utilizado para preparação da solução de etilenodiamina foi uma solução 0,20 mol L⁻¹ e 0,40 mol L⁻¹ de HCl. Também foi utilizado o ácido nítrico da MERCK no processo de ativação ácida.

O corante utilizado foi azul de remazol RN, fornecido gratuitamente pela Dystar Ltda, Suzano/São Paulo e foi utilizado sem purificação prévia, na forma de solução aquosa preparada com água deionizada.

2.2. Purificação da vermiculita natural

Inicialmente, cerca de 400 g de vermiculita foram lavadas com água deionizada e deixadas para a secagem por dois dias à temperatura ambiente. Em seguida, sob agitação foram adicionados 300 mL de uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio de pH 5,0. Mantendo-se a agitação, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 40°C. Foram então adicionados 120 mL de peróxido de hidrogênio e as condições de agitação e temperatura foram mantidas por 72 h. Finalmente, a mistura foi centrifugada e lavada por várias vezes com água deionizada.

Posteriormente, uma solução 1,0 mol L⁻¹ de cloreto de sódio foi adicionada e a agitação foi mantida por 72 h, a 40°C. Por fim o argilomineral foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C durante 12 h. Este sólido foi denominado V1.

2.3. Ativação ácida da vermiculita

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra de argila obtida anteriormente. Adicionou-se 20 mL de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico por grama do argilomineral limpo, mantido sob agitação a 79°C durante 2 h. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi lavado com água deionizada. As amostras foram então secas a 60°C durante 72 h e o sólido foi denominado V_L .

2.4. Capacidade de troca catiônica da vermiculita

A capacidade de troca catiônica da V_1 e V_L foi determinada pelo método de saturação do argilomineral com o íon NH_4^+ .⁴² Duas amostras independentes de 1,0 g foram suspensas em 100,0 mL de uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl , sendo mantidas sob agitação por 48 h, a temperatura ambiente. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes e por fim cada sólido foi decantado, lavado várias vezes com água deionizada e seco sob vácuo à 60°C . O material saturado com amônio foi submetido à análise elementar de CHN e pelo teor de nitrogênio foi calculada a quantidade de íons amônio.

2.5. Planejamento experimental para modificação da vermiculita com en^+

As amostras foram preparadas com base em um planejamento fatorial 2^4 . Os fatores e os níveis estudados são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Níveis usados no planejamento fatorial 2^4 para os fatores concentração (C) (mol L^{-1}), temperatura T ($^{\circ}\text{C}$), tempo de agitação t (h) e Lixiviação.

Fatores	Níveis	
	-1 (baixo)	1 (alto)
C (mol L^{-1})	0,10	0,20
T ($^{\circ}\text{C}$)	30	50
t (h)	24	48
Lixiviação	Não	Sim

Este planejamento permitiu a obtenção de 16 amostras preparadas em 16 condições experimentais diferentes, que são apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Matriz do Planejamento Fatorial 2^4 usado para intercalação de vermiculita.

Experimento	C (mol L^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)	t(h)	Lixiviação
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

Inicialmente pesaram-se 3,0 g de amostras de vermiculita. Em seguida adicionaram-se 20 mL de solução de *en* preparada com HCl,

concentração de acordo com a tabela 2.1 e a suspensão foi mantida com agitação mecânica a temperatura e tempo descrito na tabela 2.1. Por fim o argilomineral foi lavado com água deionizada e seco a 60°C.

2.6. Adsorção do corante reativo azul de remazol RN

2.6.1. Ensaio de adsorção de corante

O estudo de adsorção do corante reativo azul de remazol RN foi realizado pelo método de batelada, no qual uma alíquota de 20 mL das soluções do corante, com concentrações entre 100 e 1010 mg L⁻¹, foi adicionada em 25 mg de vermiculita. A suspensão foi agitada a 160 rpm em mesa agitadora por 4 h a temperatura ambiente, a solução do sobrenadante foi separada por decantação. As concentrações do corante nestas soluções foram determinadas em um espectrofotômetro com monitoramento no comprimento de onda de 595 nm.

A quantidade retida no material, q (mg g⁻¹), foi calculada usando a equação 10, onde C_o e C_e são a concentração inicial e a concentração do corante no estado de equilíbrio (mg L⁻¹), respectivamente, V indica o volume de solução de corante (L) e m é a massa do adsorvente (g).

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (10)$$

2.6.2. Planejamento experimental

A adsorção do corante na vermiculita foi investigada usando um planejamento fatorial 2² com duplicata. Os fatores e os níveis estudados são apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Níveis usados no planejamento fatorial 2^2 para os fatores a temperatura do agitador T (°C) e tempo de agitação t (h).

Fatores	Níveis	
	-1(Baixo)	1(Alto)
T (°C)	26	46
t (h)	2	4

O procedimento experimental está descrito no item 2.6.1, mudando apenas a temperatura do agitador e o tempo de agitação, para os valores descritos na tabela 2.3.

Com este planejamento foram realizados 4 experimentos em condições diferentes, que são apresentados com as replicatas na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Matriz do Planejamento fatorial 2^2 usado no experimento de adsorção do corante reativo azul de remazol RN na vermiculita otimizada.

Experimento	Replicata	T (°C)	t (h)
1	1	-1	-1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	1	1
5	2	-1	-1
6	2	1	-1
7	2	-1	1
8	2	1	1

2.7. Programas Computacionais

O programa computacional STATISTICA 6.0³⁸ foi empregado no pré-processamento dos dados nos cálculos de métodos quimiométricos e planejamento experimental.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA

3.1. Análise Química da vermiculita pura

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

3.2. Análise Elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer modelo PE 2400.

3.3. Difractometria de raios X

As medidas de difração de raios X foram determinadas em um equipamento Shimadzu XRD-7000 e todas as medidas foram realizadas pelo método do pó. A diferença de potencial no tubo foi de 30 kV e corrente elétrica de 30 mA. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 3,0$ a 80° , a uma velocidade de $0,60^\circ \text{ s}^{-1}$, utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 0,154 \text{ nm}$).

Utilizando a lei de Bragg, foi calculado o espaçamento basal, d , ou seja, a distância entre cada conjunto de planos da rede, obtido pelas intensidades dos picos de difração do plano (002) dada pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (11)$$

3.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr contendo 1% em massa da amostra, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} .

3.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido

As análises de ressonância foram obtidas em espectrômetro Bruker AC 300/P, aplicando a técnica de rotação do ângulo mágico (MAS), com frequência de rotação de 4 kHz, operando a 59,63 MHz de frequência, tempo de aquisição entre 0,11 e 0,17 s, intervalo entre pulsos 4 s, tempo de contato entre 1 e 2 ms.

3.6. Espectroscopia na região do UV-VIS

As determinações das concentrações do corante reativo azul de remazol RN utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS da Shimadzu modelo TCC-240, com monitoramento no comprimento de onda de máxima absorção do corante, correspondente a 595 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da vermiculita pura e modificada

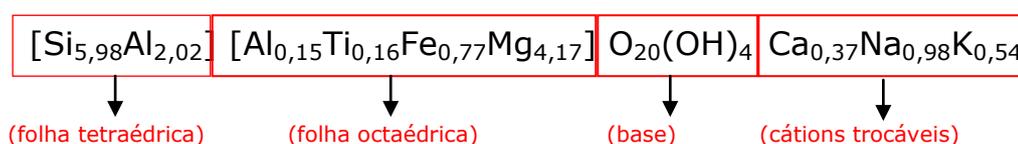
4.1.1. Composição Química da vermiculita pura

A composição química da vermiculita pura está apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química percentual da vermiculita pura.

Constituintes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
V1	40,08	12,35	6,83	1,43	2,32	18,74	3,37	2,86

De acordo com a tabela é possível observar a presença de cátions trocáveis como cálcio, sódio e potássio, que se situam na região interlamelar, magnésio, ferro e alumínio que compõem a folha octaédrica e de silício e alumínio que compõem a folha tetraédrica, como esperado, exceto pela presença de impurezas na amostra, correspondente ao óxido de titânio⁹. Utilizando estes dados foi possível determinar a fórmula química da vermiculita utilizada representada por:



4.1.2. Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica da V1 e V_L foram determinadas através da análise elementar de CHN apresentando um valor de 68,2 meq/100g e 33,9 meq/100g para V1 e V_L, respectivamente. A diferença de CTC nestas duas amostras se deve ao fato da lixiviação remover cátions da estrutura do material.

4.1.3. Análise elementar da vermiculita modificada

As matrizes inorgânicas modificadas foram submetidas à análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Os resultados são mostrados na tabela 4.2 juntos com o grau de funcionalização calculado através do teor de N.

Tabela 4.2. Percentuais de carbono (% C), nitrogênio (% N) e hidrogênio (% H), grau de funcionalização (G).

Material	% C	% H	% N	G/mmol g ⁻¹
1	1,25	0,56	1,22	0,44
2	1,15	0,78	1,20	0,43
3	1,31	-	1,34	0,48
4	1,19	-	1,24	0,44
5	0,97	-	1,03	0,37
6	1,18	-	1,52	0,54
7	1,31	-	1,30	0,46
8	1,19	-	1,27	0,45
9	0,56	1,08	0,48	0,17
10	0,61	1,14	0,45	0,16
11	0,87	-	0,83	0,30
12	0,52	0,60	0,90	0,32
13	0,55	0,83	0,49	0,18
14	0,62	1,00	0,57	0,20
15	0,79	-	0,69	0,24
16	0,70	0,23	0,66	0,24

A porcentagem de nitrogênio (%N) foi utilizada como resposta no planejamento fatorial 2⁴ para avaliar o grau de intercalação de en⁺ nas amostras de vermiculita, como mostrado na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Resposta (R) do planejamento fatorial 2^4 .

Experimento	C (mol L ⁻¹)	T (°C)	t(h)	L	R
1	-1	-1	-1	-1	1,22
2	1	-1	-1	-1	1,20
3	-1	1	-1	-1	1,34
4	1	1	-1	-1	1,24
5	-1	-1	1	-1	1,03
6	1	-1	1	-1	1,52
7	-1	1	1	-1	1,30
8	1	1	1	-1	1,27
9	-1	-1	-1	1	0,48
10	1	-1	-1	1	0,45
11	-1	1	-1	1	0,83
12	1	1	-1	1	0,90
13	-1	-1	1	1	0,49
14	1	-1	1	1	0,57
15	-1	1	1	1	0,69
16	1	1	1	1	0,66

A tabela mostra que a maior resposta observada foi para a amostra 6, e a menor resposta foi para a amostra 10.

Os efeitos foram calculados e como não houve nenhum efeito de interação binário, ternário ou quaternário significativos, na tabela 4.4 são mostrados apenas os efeitos principais para os quatro fatores estudados.

Somente os efeitos principais dos fatores temperatura e lixiviação foram significativos no nível de 95% de confiança, destacados em negrito na tabela 4.4.

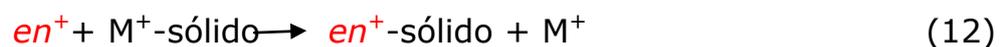
Tabela 4.4. Valores dos efeitos principais e seus erros padrão da reação de modificação da vermiculita com etilenodiamônio (en^+).

Efeitos	Estimativa ± erro padrão
Média	0,95 ± 0,04
C (mol L ⁻¹)	0,05 ± 0,07
T (°C)	0,16 ± 0,07
t (h)	-0,02 ± 0,07
Lixiviação	-0,63 ± 0,07

Os dados da tabela 4.4 indicam que os fatores concentração e tempo não interferiram na quantidade de en^+ intercalada na matriz.

A mudança de nível da variável temperatura, de 30°C (-) para 50°C (+), resultou em um aumento na quantidade de en^+ intercalada de 0,16. Isso ocorre porque o aumento de temperatura provoca a liberação de água da região interlamelar, ocorrendo uma pequena expansão na estrutura da vermiculita⁴⁴.

A mudança de nível do fator lixiviação, de "não" (-) para "sim" (+) altera a quantidade de en^+ intercalada de forma negativa, ou seja, diminuindo a %N. Isso é explicado devido ao fato da intercalação da espécie protonada proporcionar a interação com a carga presente na lamela devido aos cátions metálicos da estrutura. Assim, pode haver substituição, ou saída, de um íon metálico para dar lugar ao grupo amônio, proveniente da espécie intercalada, representada pela equação 12.⁴⁵ Portanto em amostras de vermiculita lixiviada há menor quantidade de nitrogênio, devido ao fato desses cátions metálicos serem removidos durante o processo de lixiviação¹⁸.



O fato de não haver um efeito de interação significativo entre os fatores estudados indica que as variáveis temperatura e lixiviação podem ser otimizadas de forma independente.

Na figura 4.1 é possível observar o gráfico dos resíduos *versus* as respostas previstas e verifica-se tanto a distribuição aleatória dos resíduos, como a previsão de maior resposta para as amostras 4, 8 e 3, respectivamente.

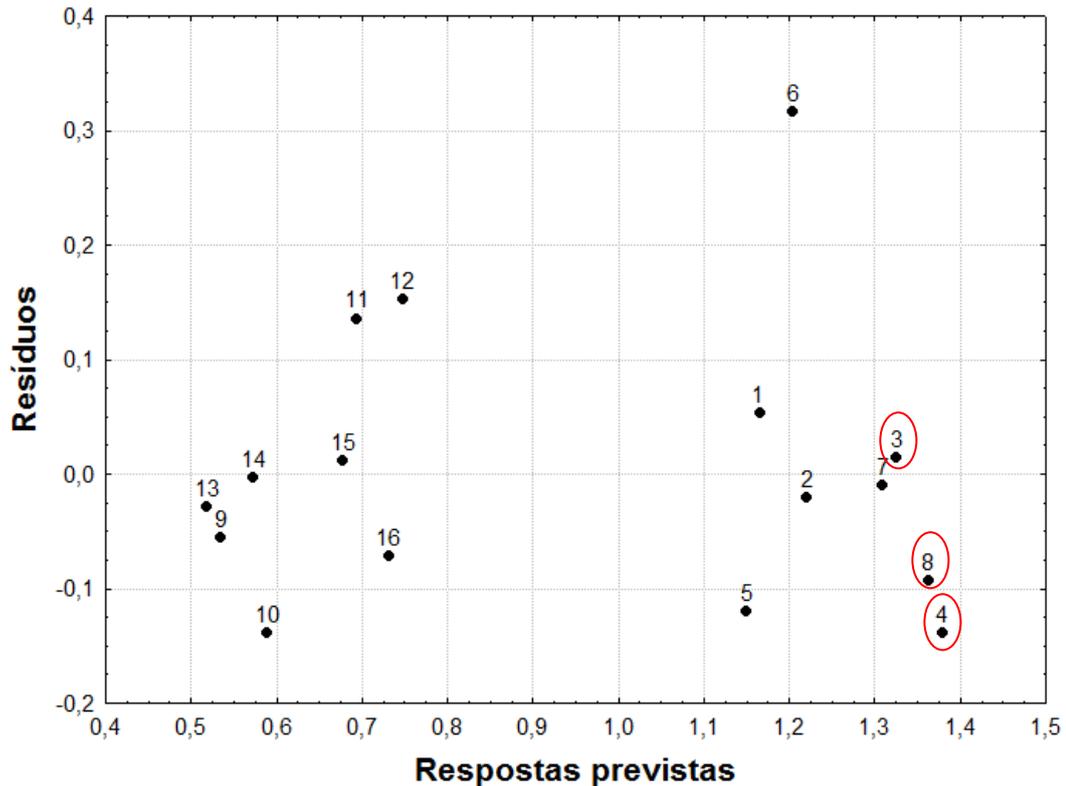


Figura 4.1. Gráfico dos resíduos deixados pelo ajuste do modelo pelas respostas previstas.

De acordo com a tabela 4.3 os níveis dos fatores concentração de en^+ e tempo de agitação são (+-) para a amostra 4, (++) para a amostra 8 e (--) para a amostra 3, de acordo com os valores previstos, a diferença na quantidade de en^+ intercalada seria de apenas 0,05 da vermiculita preparada nas condições da amostra 4 para a amostra 3, e 0,04 da amostra 8 para a amostra 3, o que não justifica usar os fatores C e t nos níveis (+).

Na Figura 4.2 é possível ver as curvas de nível em duas dimensões ajustadas aos fatores lixiviação e temperatura, mantendo-se os fatores tempo e concentração de en^+ no nível (-).

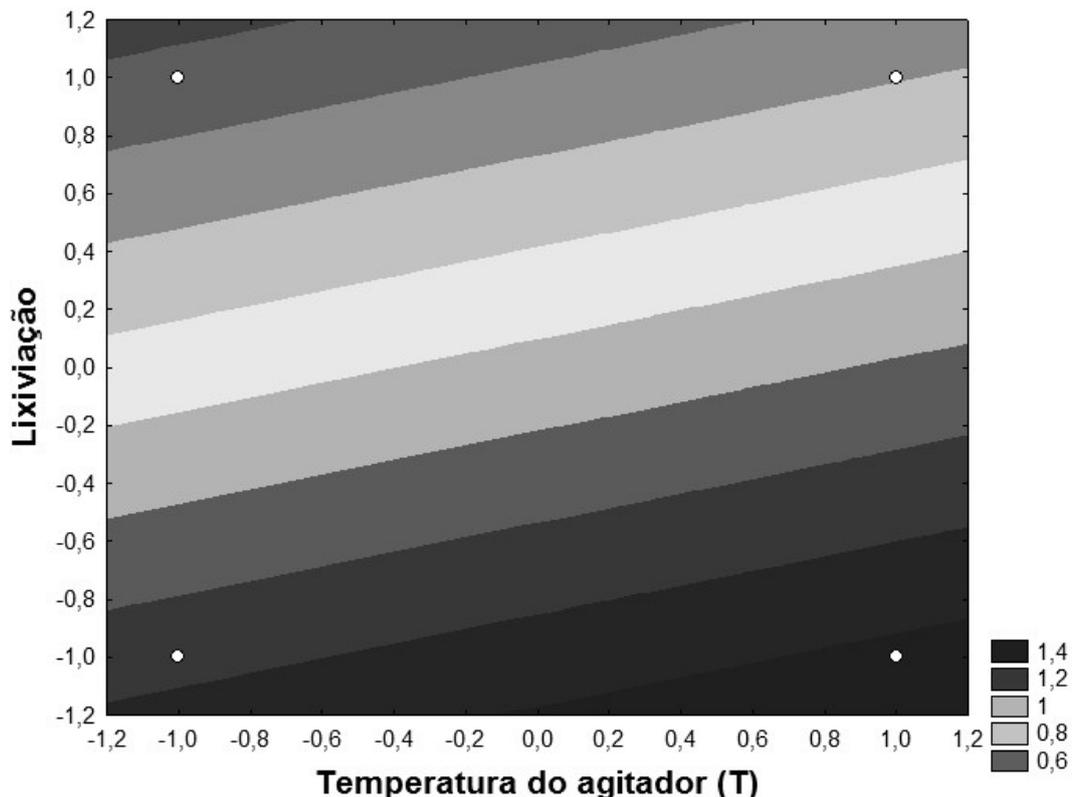


Figura 4.2. Superfície de resposta para os fatores L e T aplicada aos dados de %N.

De acordo com o modelo ajustado, a superfície de resposta mostra que para obter uma maior quantidade de en^+ intercalada na vermiculita deve-se manter a temperatura do agitador a 50°C e não lixiviar as amostras. Assim, a condição experimental otimizada foi aquela utilizada para a obtenção da amostra 3.

4.1.4. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos para a amostra pura e para as 16 amostras do planejamento experimental. Na figura 4.3 estão apresentados os difratogramas das 17 amostras, separadas em V1 que corresponde à amostra pura, V2 que corresponde às amostras não lixiviadas (1-8) e V3 às amostras lixiviadas (9-16).

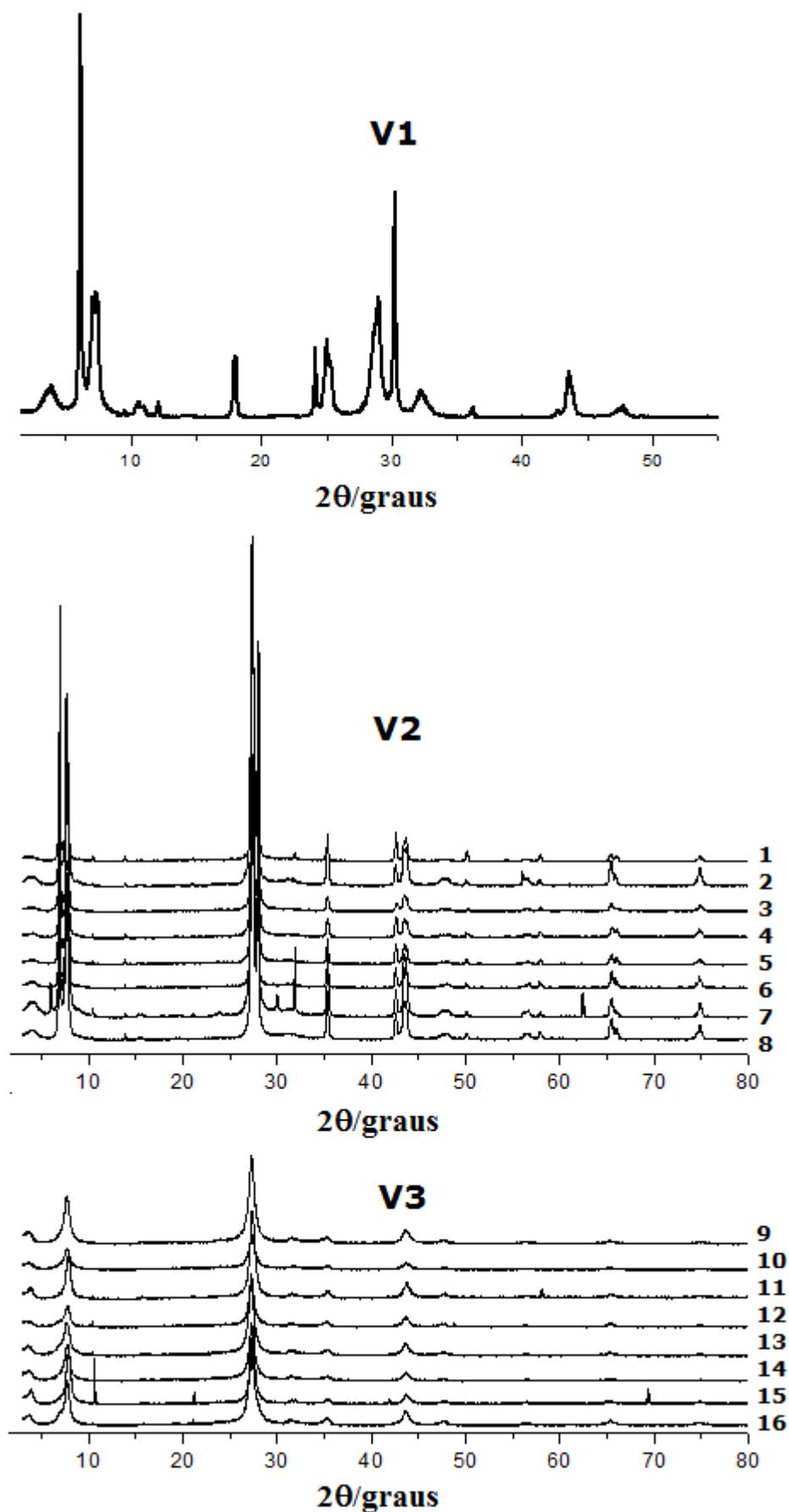


Figura 4.3. Difratoogramas de raios X para V1 (a), V2 (b) e V3 (c).

O primeiro pico da V1 representa a reflexão no plano (002) com a $2\theta = 6,14$ equivalente a uma distância interlamelar de 1,44 nm, que está de acordo com o encontrado na literatura⁴⁶. Os demais picos observados também são característicos da vermiculita e confirmam manutenção da estrutura do argilomineral⁴⁵. Não se observam alterações significativas no plano (002) das amostras de V2 com relação ao da vermiculita pura.

Em V3 é observada uma diminuição da intensidade do pico referente ao plano (002) com relação à vermiculita pura. Isso ocorre devido ao tratamento ácido causar a remoção parcial de metais da estrutura do material. Neste caso é possível observar pelos padrões de difração que não houve perda estrutural devido à baixa concentração do ácido utilizado na ativação¹⁸.

A reflexão no plano (060) possibilita a distinção entre minerais di e trioctaédricos, pois a dimensão de b na cela unitária é sensível ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica⁴⁶. Para valores de d no plano (060) entre 0,149 e 0,150 nm, o argilomineral apresenta estrutura dioctaédrica e para valores de d (060) entre 0,151 e 0,153 nm, trioctaédrica⁴⁷. O valor de d na reflexão do plano (060) para a vermiculita estudada é de 0,143 nm, sugerindo que as amostras de vermiculita são do tipo dioctaédrica.

Os dados do espaçamento basal (d) no plano (002) são mostrados na tabela 4.5. Em uma primeira observação nesta tabela, percebe-se que os valores de 2θ são menores para as amostras de 1 a 8 do que para as amostras de 9 a 16, conseqüentemente, de acordo com lei Bragg os dados de espaçamento basal são maiores para as amostras de 1 a 8, assim, pode-se inferir que a intercalação de moléculas de en^+ (%N) em amostras não lixiviadas provoca um aumento no espaçamento basal (d).

Tabela 4.5. Dados do espaçamento basal (d) para vermiculita pura e modificada com en^+ no plano (002).

Amostra	2θ	d (nm)
V1	6,14	1,44
1	6,90	1,28
2	6,85	1,28
3	6,89	1,28
4	6,91	1,27
5	6,95	1,27
6	6,85	1,28
7	6,80	1,29
8	6,91	1,27
9	7,26	1,21
10	7,35	1,20
11	7,81	1,13
12	7,75	1,14
13	7,75	1,14
14	7,77	1,13
15	7,70	1,15
16	7,75	1,14

O arranjo da molécula de en^+ no espaço interlamelar depende da densidade de carga e da localização da carga da camada do argilomineral, como mostra a figura 4.4, ressaltando que os valores de d_{001} são hipotéticos com relação a este trabalho.⁴⁵

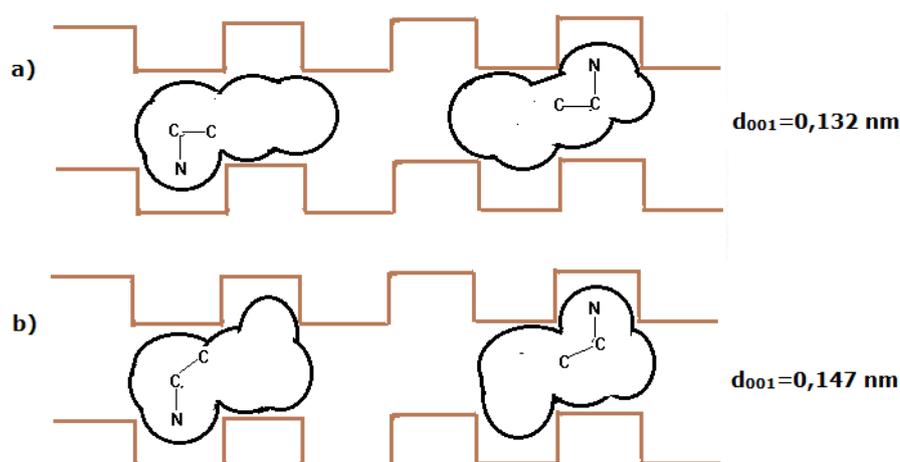


Figura 4.4. Arranjo do en^+ no espaço interlamelar da vermiculita, com carga média (a) e carga elevada (b). [Adaptado da ref. 44].

As figuras 4.4a e 4.4b mostram o arranjo do en^+ na estrutura do sólido, como a carga é média na estrutura e o espaçamento basal é menor na figura 4.4a, a molécula deve acomodar-se de modo menos inclinado, já para a figura 4.4b devido à carga elevada e o espaçamento basal maior a molécula deve acomodar-se de modo inclinado⁴⁵.

4.1.5. Espectroscopia na região do infravermelho

As 16 amostras de vermiculita obtidas com o planejamento fatorial e a amostra de vermiculita pura foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho. A figura 4.5 mostra os espectros originais da vermiculita pura e das 16 amostras.

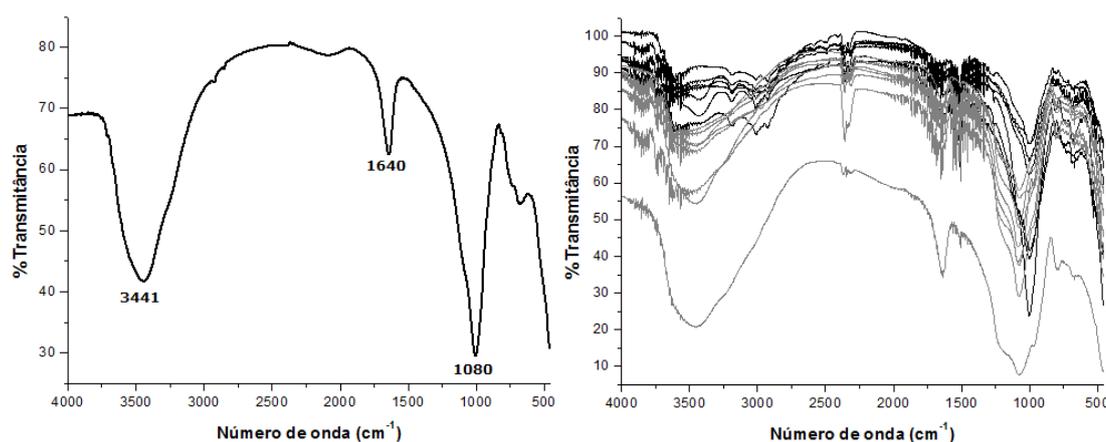


Figura 4.5. Espectros originais na região do infravermelho da amostra pura V1 (a) e das 16 amostras do planejamento (b).

Os espectros das 16 amostras obtidas com base no planejamento fatorial 2^4 foram dispostos numa matriz formada por 16 amostras e 1868 variáveis que correspondem ao intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Essa matriz foi pré-processada pelo método de variação normal padrão e suavizada. Os espectros pré-processados podem ser visualizados na Figura 4.6.

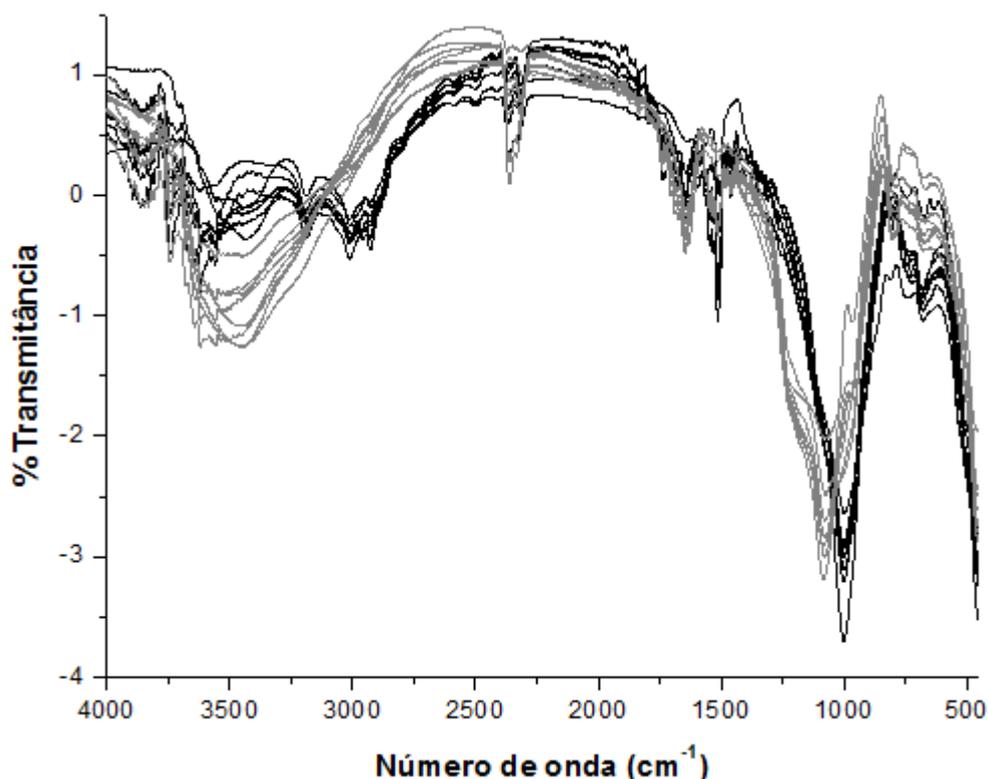


Figura 4.6. Espectros pré-processados na região do infravermelho das 16 amostras do planejamento.

As bandas de absorção em torno de 1080 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento vibracional de grupos siloxanos⁴⁶. A banda entre $3420\text{-}3446\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração O-H proveniente de umidade no material e também de grupos silanóis. Em $1640\text{-}1646\text{ cm}^{-1}$, a banda é característica da deformação angular da ligação O-H da água⁴⁷. Observa-se a absorção associada às vibrações de grupos N-H na mesma região de absorção de silanol, em torno de 3200 cm^{-1} . A presença de bandas próximas a 1600 e 1450 cm^{-1} são atribuídas à deformação simétrica do NH_3^+ e sugere a condição protonada dos grupos amino¹⁴. Observa-se a absorção associada às vibrações da ligação Al-O em torno de 789 cm^{-1} . A banda de absorção em $420\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ atribuída a vibração de deformação Si-O dos grupos $[\text{Si}_2\text{O}_5]$.⁴⁸

A matriz contendo as amostras pré-processadas foi centrada na média e submetida à análise de componentes principais com o objetivo de

discriminar as diferentes amostras. Com três componentes principais é possível descrever 91,83% da variação dos dados.

A figura 4.7 mostra os escores da componente principal 1 (CP1) versus a componente principal 2 (CP2), que juntas explicam 85,11%.

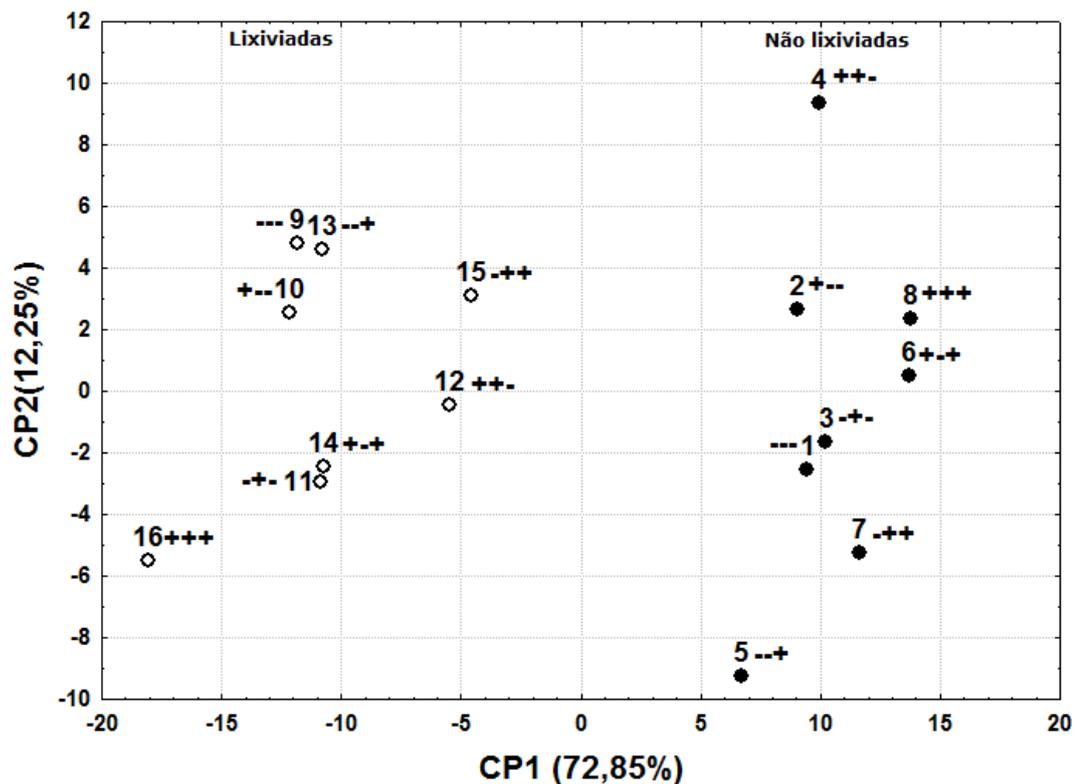


Figura 4.7. Gráfico dos escores das componentes principais 1 e 2.

No gráfico dos escores da CP1 com CP2 é possível ver que a CP1 discrimina as amostras não lixiviadas (1-8), localizadas na parte positiva da CP1, das lixiviadas (9-16), localizadas na parte negativa.

A CP2 discrimina principalmente as amostras 4 e 5, que estão localizadas na parte positiva e negativa respectivamente. Essas amostras diferem nos níveis de todos os fatores exceto a lixiviação. A CP2 ainda permite discriminar as amostras com relação ao fator concentração, sendo que as amostras no nível (+) encontram-se na parte positiva enquanto que as no nível (-) encontram-se na parte negativa. Com relação às amostras lixiviadas a CP2 parece não discriminar com relação a nenhum dos fatores do planejamento.

Na figura 4.8 é possível ver o gráfico dos escores da CP1 com a CP3, que juntas explicam 79,58% da variância contida nos dados.

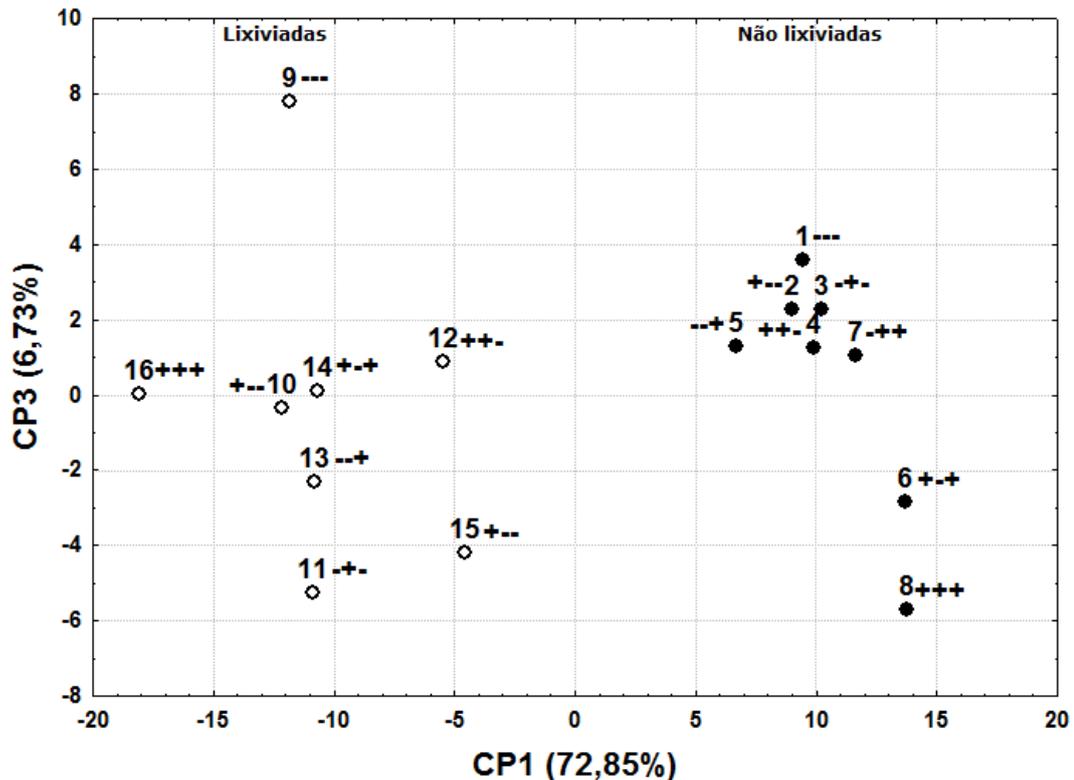


Figura 4.8. Gráfico dos escores das componentes principais 1 e 3.

No gráfico dos escores da CP1 com CP3 é possível ver que a CP3 discrimina principalmente a amostra 9 localizada na parte positiva da CP3 da amostra 11 localizada na parte negativa. Ainda é possível observar que as amostras não lixiviadas 6 e 8 ficaram na parte negativa da CP3 enquanto que as outras ficaram na parte positiva. A figura 4.9 apresenta os loadings das três componentes principais.

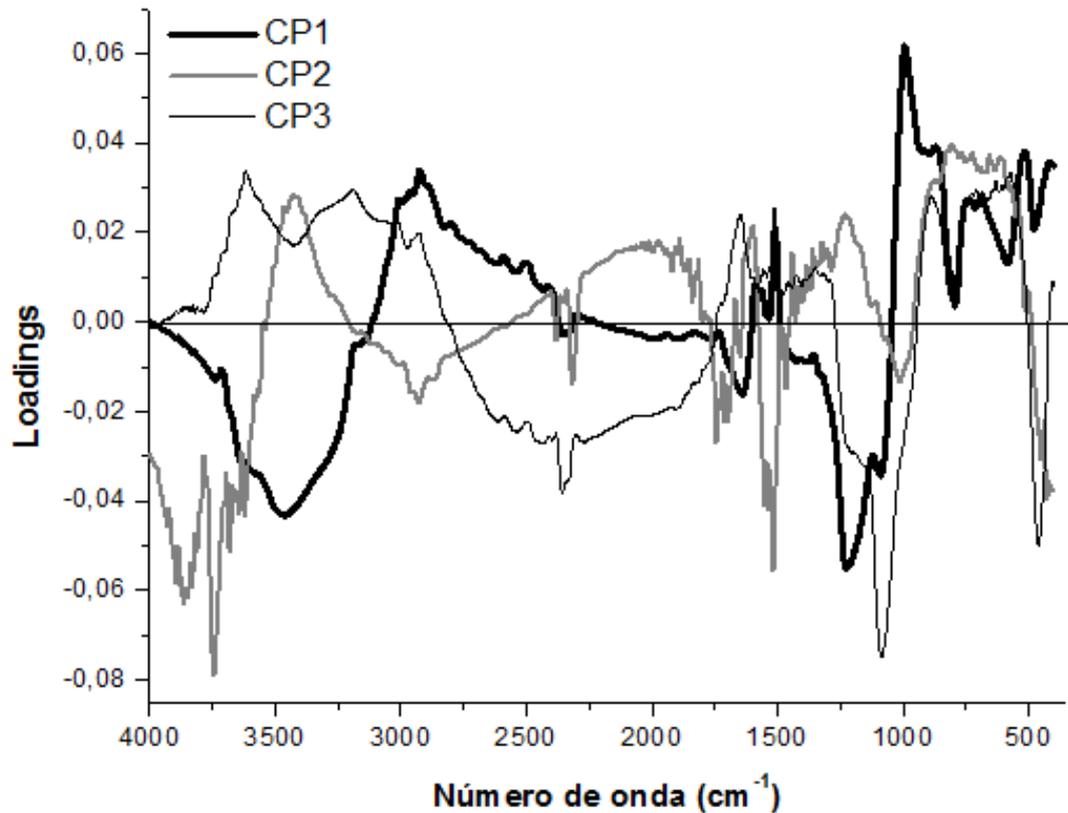


Figura 4.9. Gráfico dos loadings da CP1, CP2 e CP3.

Analisando os loadings da CP1 é possível ver que as variáveis com maior peso na discriminação das amostras localizadas na parte positiva da CP1 possuem número de onda de 991 e 2924 cm^{-1} já as variáveis com maior peso na discriminação das amostras localizadas na parte negativa possuem número de onda de 1089, 1222 e 3462 cm^{-1} . A figura 4.10 mostra os espectros das 16 amostras separados em não lixiviadas e lixiviadas, onde é possível ver que as diferenças ocorrem aproximadamente nos números de onda indicados pelos loadings da CP1.

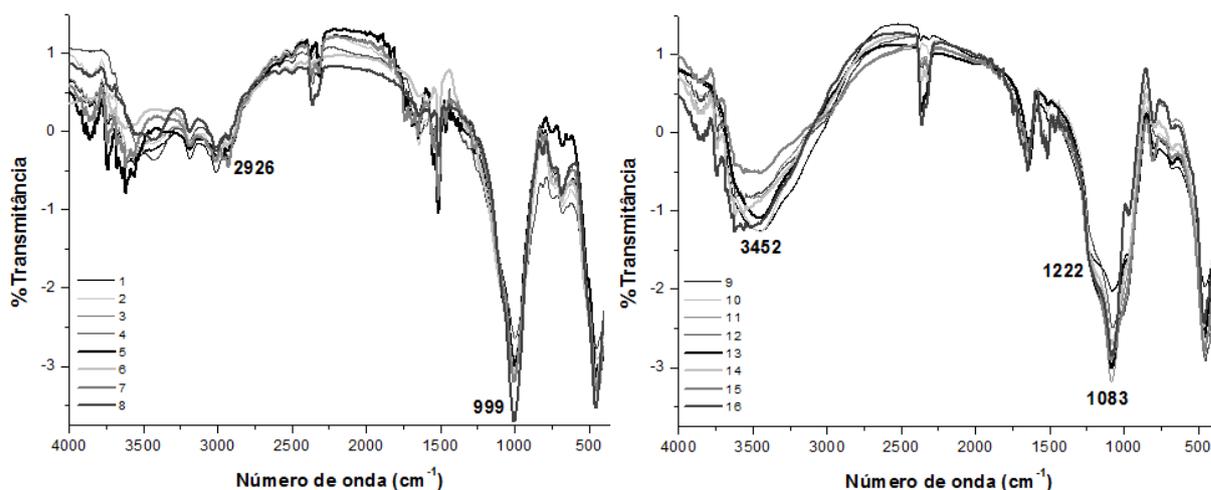


Figura 4.10. Gráficos dos espectros pré-processados na região do infravermelho das amostras não lixiviadas (a) e lixiviadas (b).

Analisando os loadings da CP2 é possível ver que as variáveis com maior peso na discriminação da amostra 4, localizada na parte positiva da CP2, possuem número de onda de 804 e 3427 cm^{-1} já as variáveis com maior peso na discriminação da amostra 5, localizada na parte negativa, possuem número de onda de 422, 1512 e 3741 cm^{-1} . A figura 4.11 mostra os espectros das amostras 4 e 5, onde é possível ver que as diferenças ocorrem nos números de onda indicados pelos loadings da CP2.

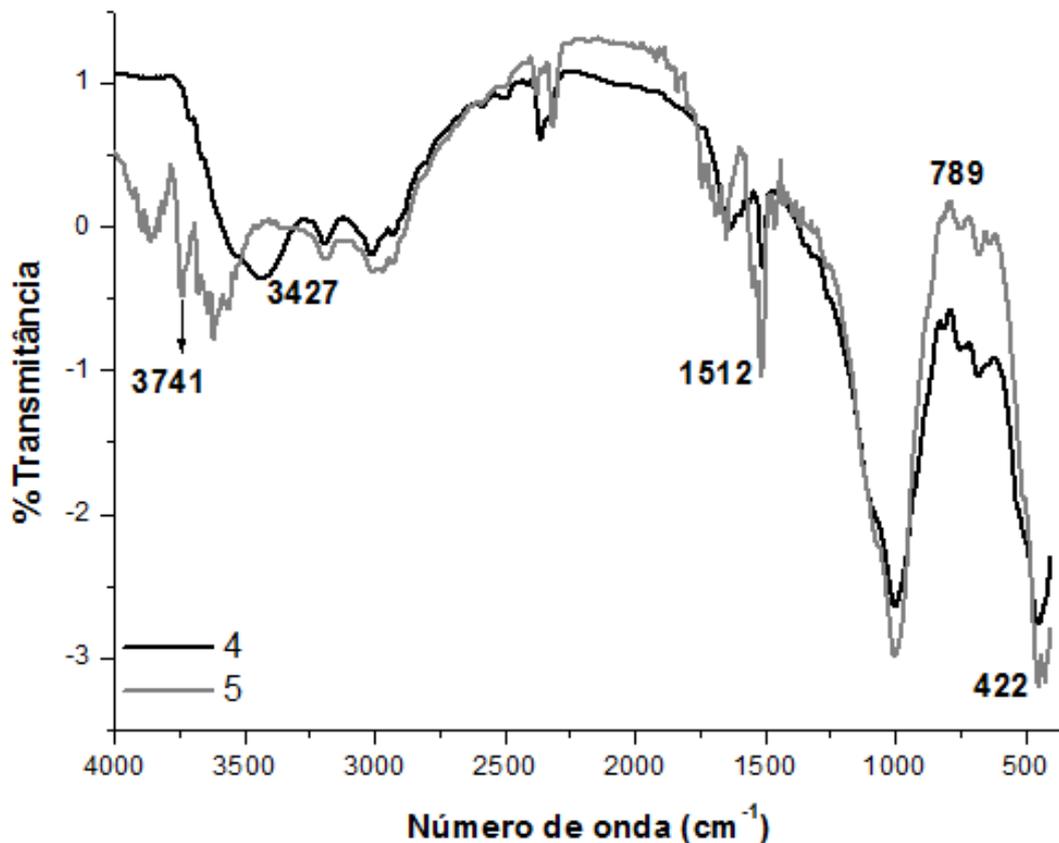


Figura 4.11. Espectros pré-processados na região do infravermelho das amostras 4 e 5.

A CP2 também permitiu discriminar as amostras não lixiviadas com relação ao fator concentração. Observando os espectros pré-processados das amostras 4 e 5 é possível observar dois picos em torno de 422 cm^{-1} ao deixar o fator concentração no nível (-), isso também foi constatado para o restante das amostras.

Nos loadings da CP3 é possível observar que as variáveis com maior peso na discriminação da amostra 9, localizada na parte positiva da CP3, possuem número de onda de 1631 , 3194 e 3618 cm^{-1} já as variáveis com maior peso na discriminação da amostra 11, localizada na parte negativa, possuem número de onda de 460 , 1085 e 1510 cm^{-1} . A figura 4.12 mostra os espectros das amostras 9 e 11, onde é possível ver que as diferenças ocorrem nos números de onda indicados pelos loadings da CP3.

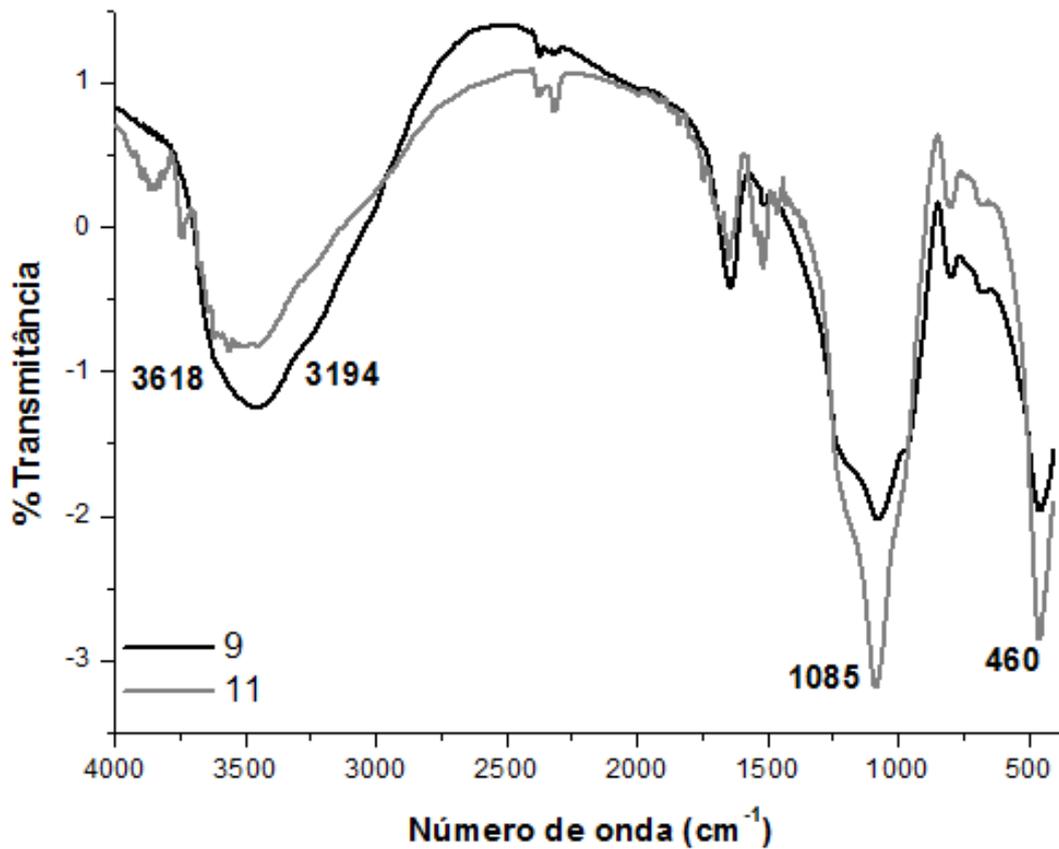


Figura 4.12. Espectros pré-processados na região do infravermelho das amostras 9 e 11.

Com o objetivo de confirmar os agrupamentos observados na análise de componentes principais, a matriz pré-processada foi submetida à análise de agrupamentos hierárquica, o dendrograma obtido pode ser visto na figura 4.13.

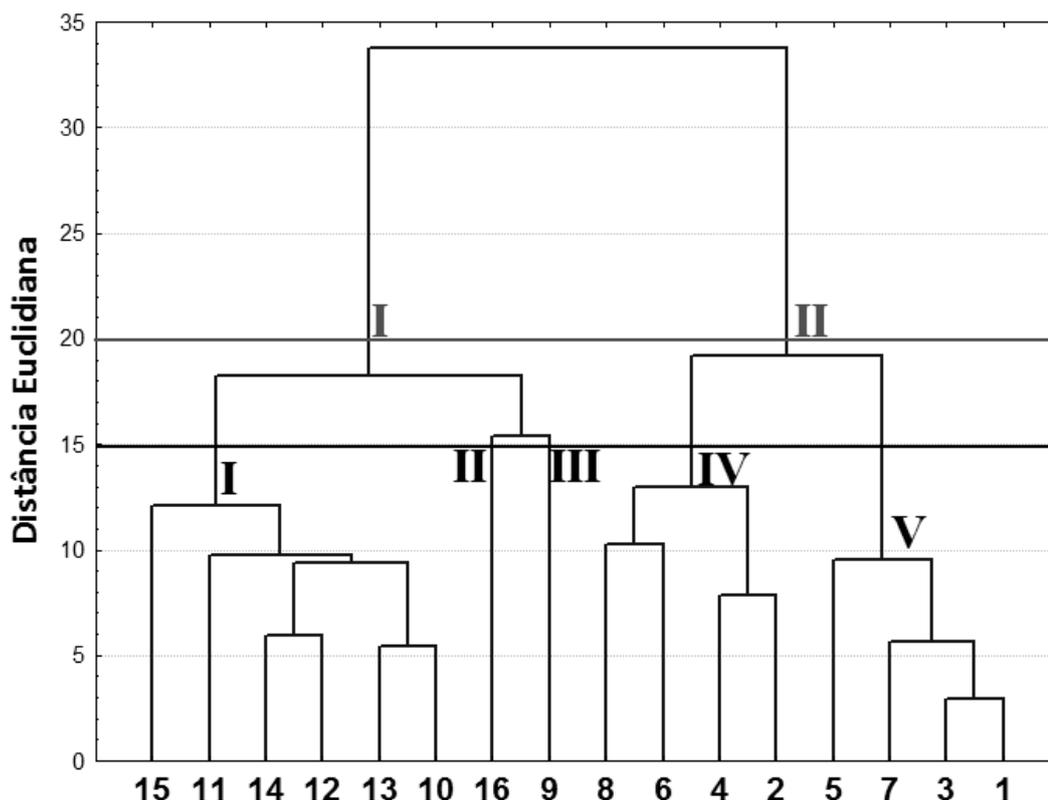


Figura 4.13. Dendrograma baseado nos espectros na região do infravermelho das 16 amostras.

No valor de distância de 20 é possível observar a formação de dois grandes grupos, representados pelas letras em vermelho na figura, grupo I formado pelas amostras lixiviadas e grupo II pelas amostras não lixiviadas. No valor de distância de 15 é possível observar a formação de cinco agrupamentos, representados pelas letras em preto na figura, os cinco grupos foram os mesmos observados nas CP2 e CP3, com destaque para os grupos IV e V que separam as amostras lixiviadas com relação ao fator concentração.

4.1.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido permitem diferenciar os átomos de silício nos diferentes sítios da estrutura inorgânica, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal é indicado por Q^4 a aproximadamente -110 ppm. A presença de grupos silanóis livres,

correspondentes a $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, indicado por Q^3 , apresenta valores em torno de -100 ppm. Os silanóis geminais, representados por $(\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, são denominados de Q^2 e ocorrem em torno de -90 ppm⁴⁹. A figura 4.14 apresenta os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras 3 e 9.

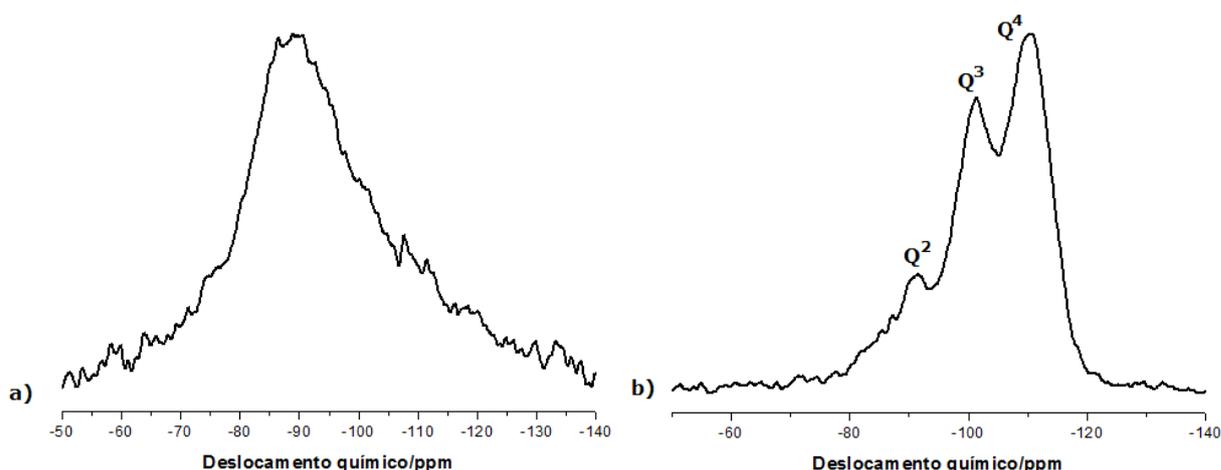


Figura 4.14. Espectros de RMN de ^{29}Si da amostra 3 (a) e amostra 9 (b).

O espectro (a) da amostra 3 apresenta um pico próximo a -88 ppm que é atribuída as espécies Q^2 . No espectro da amostra 9, correspondente à vermiculita lixiviada, observam-se dois picos em -91 ppm e -110 ppm. O pico em -91 ppm corresponde às espécies Q^2 e o pico em -111 ppm é atribuído às espécies Q^4 , enquanto que o sinal em -100 ppm é atribuído às espécies Q^3 .⁵⁰

5. APLICAÇÃO

5.1. Adsorção de corante

Neste trabalho foi investigada a capacidade de interação da vermiculita modificada com o corante reativo azul de remazol RN, que possuem grupos sulfônicos em sua estrutura.

Como o corante utilizado é aniônico e a en^+ inserida na matriz inorgânica está na forma protonada, conferindo um caráter catiônico ao sólido, têm-se interação do tipo eletrostática entre o corante e o grupo orgânico. A figura 5.1 ilustra a adsorção do corante reativo azul de remazol RN em vermiculita.

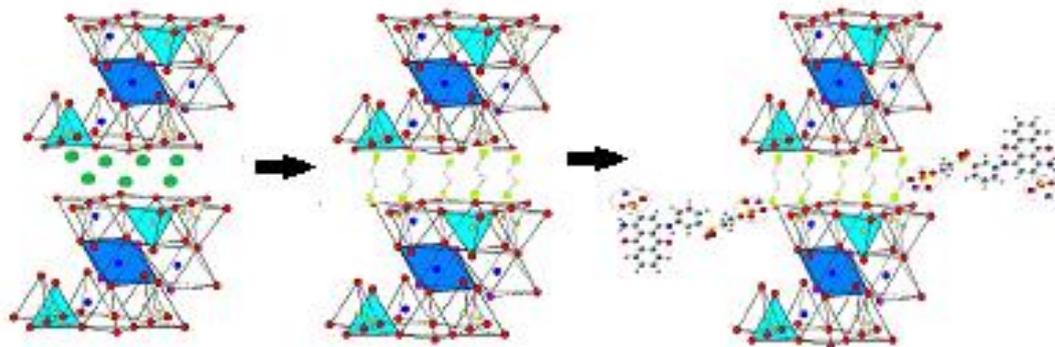


Figura 5.1. Ilustração da adsorção do corante reativo azul de remazol RN em solução aquosa pelo argilomineral vermiculita modificada com en^+ .

A isoterma de adsorção figura 5.2, foi obtida utilizando-se a amostra 3 do planejamento fatorial com diferentes concentrações do corante. Na figura é possível verificar a quantidade de corante adsorvido, representado por q_e (mg g^{-1}), em função da concentração no estado de equilíbrio, C_e (mg L^{-1}).

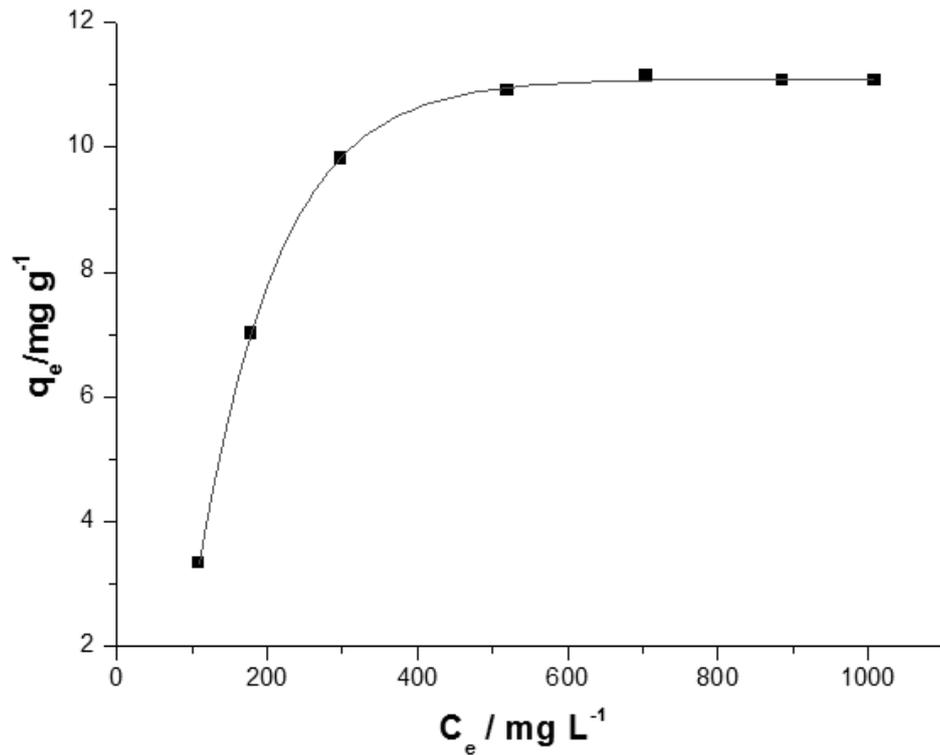


Figura 5.2. Isoterma de adsorção do corante reativo azul de remazol RN em solução aquosa obtida da amostra 3.

Os dados da adsorção do corante reativo azul de remazol RN foram mais bem ajustados ao modelo de Langmuir. A figura 5.3 obtida pela equação linearizada deste modelo permite encontrar os coeficientes linear e angular da reta.

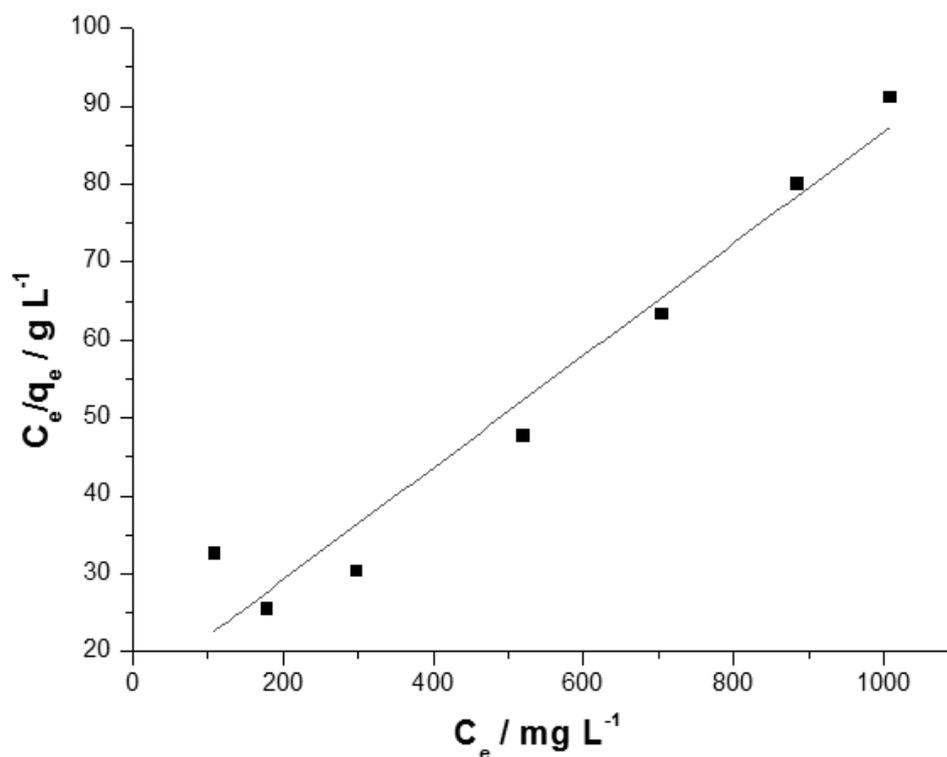


Figura 5.3. Ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir no processo de adsorção do corante reativo azul de remazol RN sobre a amostra 3.

Com esta isoterma foi possível obter um coeficiente de correlação, R^2 próximo da unidade, mostrando a qualidade do ajuste. Este é um modelo encontrado na literatura muito utilizado para sistema de adsorção de corante^{16, 28}. A tabela 5.1 mostra os valores das constantes do modelo que foram determinadas por regressão linear.

Tabela 5.1. Constantes obtidas do ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir para a remoção de corante reativo azul de remazol RN em vermiculita en^+ .

Modelo de Langmuir	Parâmetros
b	14,29
q_e	11,02
R^2	0,95

Com a finalidade de obter as melhores condições de adsorção do corante na vermiculita foi realizado um planejamento experimental 2^2 em duplicata, com a concentração constante, $609,62 \text{ mg L}^{-1}$, valor este obtido da isoterma representada na figura 5.2. As variáveis estudadas foram tempo de agitação e temperatura do agitador cujos níveis foram apresentados na tabela 2.3, permitindo a obtenção de 4 experimentos diferentes, totalizando 8 experimentos. A resposta investigada foi a quantidade do corante adsorvida mg g^{-1} , e pode ser observada na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resposta R (mg g^{-1}) do planejamento fatorial 2^2 em duplicata

Experimento	Replicata	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	R (mg g^{-1})
1	1	-1	-1	83,98
2	1	1	-1	9,71
3	1	-1	1	77,98
4	1	1	1	7,38
5	2	-1	-1	75,22
6	2	1	-1	1,25
7	2	-1	1	75,74
8	2	1	1	6,10

Os efeitos foram calculados e como não houve nenhum efeito de interação binário significativo, na tabela 5.3 são mostrados apenas os efeitos principais para os dois fatores estudados. De acordo com a tabela 5.3, somente o efeito principal do fator temperatura foi significativo no nível de 95% de confiança.

Tabela 5.3. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 e seus erros padrão.

Efeitos	Estimativa \pm erro padrão
Média	42,17 \pm 1,56
T ($^{\circ}\text{C}$)	-72,12 \pm 3,11
t (h)	-0,74 \pm 3,11

Os dados da tabela 5.3 indicam que o fator tempo não interfere na quantidade de corante adsorvido. A mudança de nível da variável temperatura, de 46°C (+) para 26°C (-), resulta em um aumento na quantidade de corante adsorvido de cerca de 72 unidades. Isso ocorre porque em temperatura mais alta a energia total das moléculas do corante aumenta, facilitando a saída dessas moléculas da estrutura do sólido, assim a adsorção é desfavorecida com o aumento da temperatura²⁶.

Na figura 5.4 é possível observar o gráfico dos resíduos *versus* as respostas previstas e verifica-se tanto a distribuição aleatória dos resíduos, como a previsão de maior resposta para as amostras cuja temperatura encontra-se no nível (-).

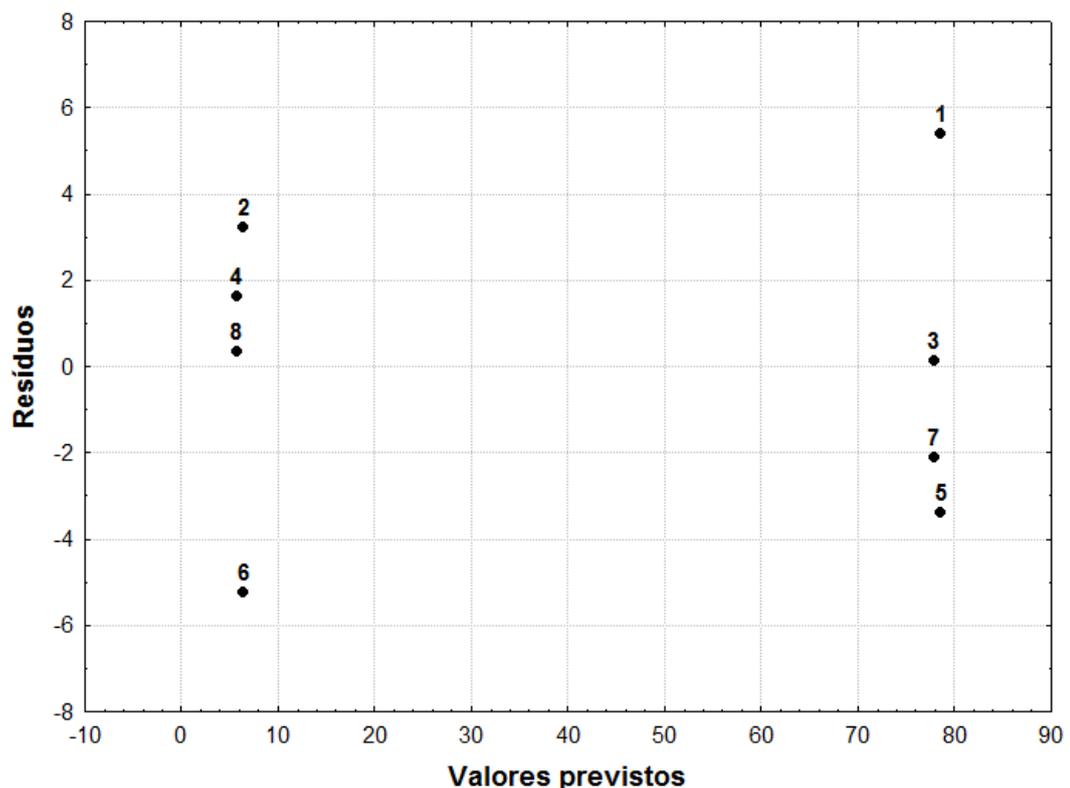


Figura 5.4. Gráfico dos resíduos deixados pelo ajuste do modelo pelos valores previstos.

Na Figura 5.5 é possível ver as curvas de nível em duas dimensões ajustadas aos fatores tempo e temperatura.

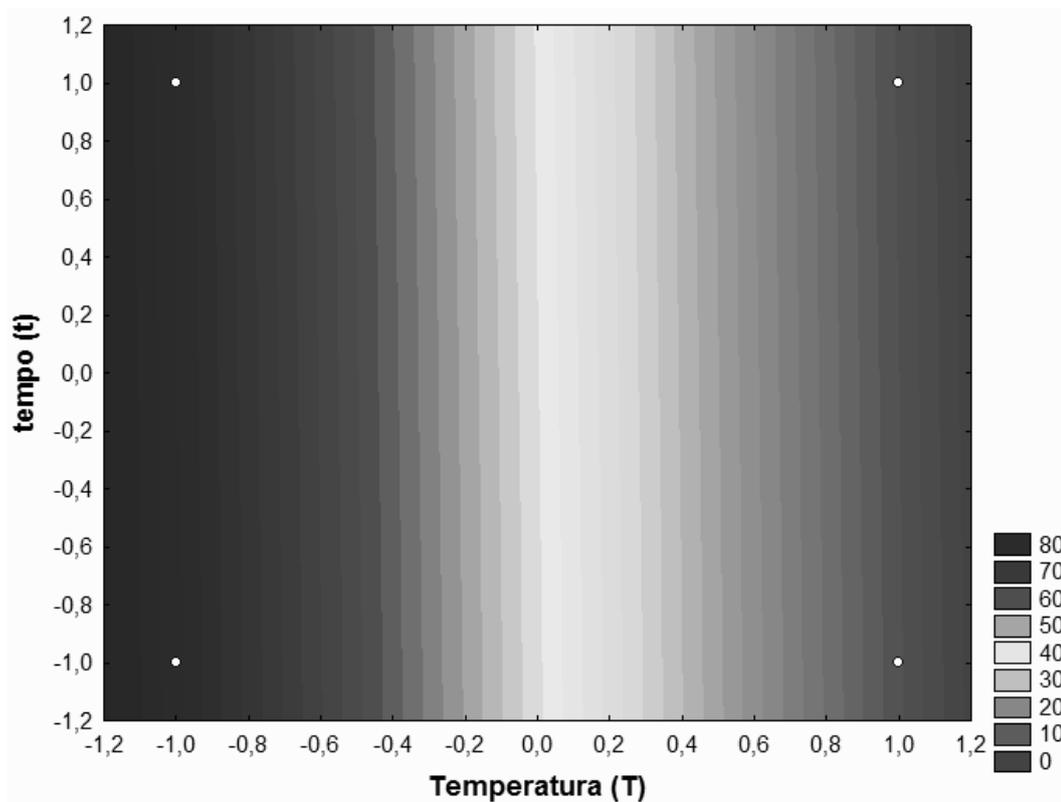


Figura 5.5. Superfície de resposta para os fatores t e T aplicada aos dados adsorção.

De acordo com o modelo ajustado, a superfície de resposta mostra que para obter uma maior quantidade de corante adsorvido na vermiculita otimizada, deve-se manter a temperatura do agitador a 26°C e como o tempo não é um fator significativo, ele pode ser mantido no nível (-).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho abordou a intercalação da vermiculita com en^+ utilizando um planejamento fatorial para aplicação em corante aniônico.

A reação de modificação da vermiculita com etilenodiamina em meio ácido foi efetivada com sucesso, já que os resultados mostraram-se satisfatórios com relação à quantidade de molécula intercalada de en^+ .

O uso do planejamento experimental no processo de modificação da matriz inorgânica com en^+ possibilitou a otimização do experimento, evitando o desperdício de tempo e de reagentes e proporcionou o máximo desempenho do material modificado. O êxito da reação foi comprovado pelas caracterizações, onde a análise de CHN forneceu informações importantes para o estudo da intercalação de en^+ , já que foi utilizado como resposta no planejamento fatorial. Já os espectros na região do infravermelho foram à base para a investigação da estrutura do sólido através de métodos quimiométricos e permitiram a observação das diferenças estruturais de amostras de vermiculita não lixiviada e lixiviada. O desenvolvimento desse estudo mostrou a possibilidade de obtenção de informação proveitosa a partir de uma técnica de caracterização bastante comum e de rápida aquisição de dados.

A amostra de vermiculita otimizada foi utilizada na adsorção do corante reativo azul de remazol RN, onde a vermiculita modificada se mostrou como uma alternativa para a descontaminação de corantes aniônicos.

O uso do planejamento fatorial no experimento de adsorção de corante foi muito eficiente, pois mostra que os dois fatores estudados podem ser utilizados no nível inferior. Isso demonstra que o planejamento experimental aplicado à área de Química de Materiais pode ser bastante promissor em termos de melhorar custos e desempenho de novos materiais e novas aplicações.

Enfim, os resultados obtidos e analisados foram muito interessantes, porque fazem uso de um material natural e de ferramentas estatísticas,

que permitiram investigar a estrutura da vermiculita modificada e a etapa de aplicação, conduzindo a resultados mais efetivos.

7. Referências Bibliográficas

1. ZHANG, D. et al, Synthesis of clay minerals, *Appl. Surf. Sci.*, **50:1, 2010.**
2. NETO, E.T.; NETO, A.A.T., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, *Quim. Nova*, **32:809, 2009.**
3. CARRADO, K. A. Clay structure, surface acidity and catalysis. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 1-38.
4. LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral Organic Interations. In: BERGAYA, F. et al., *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. p. 19-86.
5. BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS ,R. E. *Como fazer experimentos*. São Paulo: UNICAMP, 2010. p. 21-118.
6. FONSECA, M. G.; AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos, *Quim. Nova*, **26: 699, 2003.**
7. ALVES, A.P.M. et al, Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diaminas, *J. Therm. Anal. Cal.*, **87:771, 2007.**
8. COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S., Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão, *Quim. Nova*, **30:1282, 2007.**

-
9. FRANCO, M., A., LISO, A., A., An identification study of vermiculites and micas Adsorption of metal ions in aqueous solution, *Fuel Process. Technol.*, **92:200, 2011.**
 10. ROMERO, P.G.; SANCHEZ C. *Functional Hybrid Materials*. Wiley-VHC, Weinheim, 2004. p. 15-49.
 11. WEN, X. et al, Study of the physicochemical properties of silica powder and the stability of organic-inorganic hybrid emulsion in the presence of ethanol, *J. Colloids Surf.*, **327: 103, 2008.**
 12. AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Quim. Nova*, **25:1145, 2002.**
 13. FONSECA, M. G. et al, Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution, *Appl. Clay Sci.*, **32:94, 2006.**
 14. FONSECA, M. G. et al, Vermiculite as a useful host for guest cyclic aliphatic amine intercalation, followed by cation adsorption, *Colloids Surf.*, **280:39, 2006.**
 15. BOUWE, R.G.B., 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, *Appl. Clay Sci.*, **52:258, 2011.**
 16. YU, X. et al, Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, **180:499, 2010.**

-
17. WANG, L. et al, Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study, *Appl. Clay Sci.*, **51:151, 2011.**
18. KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Acid activation of clay minerals, *Handbook of Clay Sci. Slovakia*, 2006. p. 263-287.
19. BREEN, C. et al, Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites, *Appl. Clay Sci.*, **12:479, 1998.**
20. STEUDEL, A. et al, Alteration of swelling clay minerals by acid activation, *Appl. Clay Sci.*, **44:105, 2009.**
21. PÁLKOVÁ, H. et al, Alterations of the surface and morphology of tetraalkyl-ammonium modified montmorillonites upon acid treatment, *J. Colloid interface Sci.*, **363:213, 2011.**
22. YU, X. et al, Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water, *J. Colloid interface Sci.*, **369:344, 2012.**
23. SILVA, F. M. et al, Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira, *Cad. Pesq.*, **17:71, 2010.**
24. KAUSHIK, C.P. et al, Minimization of organic chemical load in direct dyes effluent using low cost adsorbents, *J. Chem. Eng.*, **155:234, 2009.**
25. Li, Q. et al, A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic dyes onto cationic-polymer/bentonite, *J. Environ. Manage.*, **91:1601, 2010.**

-
26. ÖZCAN, A. et al, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. Hazard. Mater.*, **140:173, 2007.**
27. RAI, H.S. et al, Decolorization of triphenylmethane dye-bath effluent in an integrated two-stage anaerobic reactor, *J. Environ. Manage.*, **83:290, 2007.**
28. GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Appl. Surf. Sci.*, **256: 5439, 2010.**
29. QUADA, E.N.E. et al, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *J. Chem. Eng.*, **135:174, 2008.**
30. ROBINSON, T. et al, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresources Tech.*, **77:247, 2001.**
31. RAHA, S., Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye, *Dyes Pigments.*, **93:1512, 2012.**
32. FARAH, J.Y.; EL-GENDY, N.S.; FARAHAT, L.A., Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast, *J. Hazard. Mater.*, **148:402, 2007.**
33. BARROS, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E., 25 anos de quimiometria no Brasil, *Quim. Nova*, **29:1401, 2006.**
34. MASSART, D. et al, *Chemometrics: a textbook*. Amsterdam: Elsevier, 1988.

-
35. FERREIRA, M.M.C. et al, Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial, *Quim. Nova*, **22:724, 1999**.
36. CESTARI, A.R. et al, The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan—Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design, *J. Hazard. Mater.*, **566:153, 2008**.
37. LOPES, K.C. et al, An application of chemometric techniques to analyze the effects of the wave function modifications on the intermolecular stretching frequencies of the hydrogen-bonded complexes, *Chemometr. Intell. Lab.*, **70:157, 2004**.
38. Statistica for windows, Statsoft, Inc., Tulsa, OK, USA, 1999.
39. BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: a practical guide*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1998. p. 65-71.
40. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. *Chemometrics*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1986.
41. BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; LISTER, S.J., The link between Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Standard Normal Variate (SNV) transformations of NIR spectra, *Appl. Spectrosc.*, **43:772, 1989**.
42. CERQUEIRA, E.O.; POPPI, R.J.; KUBOTA, L.T., Utilização de filtro de Transformada de Fourier para a minimização de ruídos em sinais analíticos, *Quim. Nova*, **23:690, 2000**.
43. BACHE, B.W.; The measurement of cation exchange capacity of soils. *J. Sci. Food Agr.* **27:273, 1976**.

44. MUIAMBO, H.F. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite, *Appl. Clay Sci.*, **50:51, 2010.**

45. HITZKY, E. R.; ARANDA, P.; SERRATOSA, J.M. Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook of layered materials*. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 1-38.

46. MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr, R. C. *X- Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2. ed. Oxford-New York: Oxford University Press, 1997.

47. LAGALY, G.; OGAWA, M., DÉKÁNY, I. X-Ray absorption spectroscopy. In: BERGAYA, F. et al., *Handbook of Clay Science*, Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. p. 19-86.

48. NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4 th ed.; John Wiley and Sons, New York, 1986.

49. LUHMER, M. et al., *Magnetic Resonance Imaging*, **14: 911, 1996.**

50. TEMUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K.J.D., Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Appl. Clay Sci.*, **22:187, 2003.**