



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

TESE DE DOUTORADO

**Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção
de sólidos microporosos como precursores para
híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações
adsortivas.**

Ana Paula de Melo Alves

SAPIENTIA ÆDIFICAT

**João Pessoa – PB – Brasil
Março / 2009**



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

TESE DE DOUTORADO

**Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção
de sólidos microporosos como precursores para
híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações
adsortivas.**

Ana Paula de Melo Alves

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.

**Orientador: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênia da Fonseca
Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola**

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Paulo Xavier e Zélia, que me dedicam todo o amor e oração desse mundo. As minhas irmãs Regina e Érika a quem tanto amo. E ao meu amigo e meu amor Bruno Guedes.

Agradecimentos

A Deus, por sua eterna bondade e paciência comigo.

A meus pais por serem meus guardiões nessa vida e por mim ensinarem a ser uma pessoa correta. A minhas irmãs pela paciência e amor.

A Ilza Maria e Maria José por mim acolherem durante a minha graduação, se não nada disso seria possível.

À professora Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação e confiança em mim depositada.

Aos professores Luiza Nobuko Hirota Arakaki pela colaboração na realização deste trabalho e pelas confraternizações realizadas em sua casa. Ao professor José Geraldo de Paiva Espínola pela co-orientação. Ao professor Severino Francisco de Oliveira pela orientação na realização do estágio à docência e pela amizade.

Ao professor Josué Eugênio por ter despertado em mim amor pela química.

Aos amigos Albaneide, Ulysses, Ramon e Vaeldo por tornarem a pesquisa mais divertida. A todos que fazem ou já fizeram parte do LCCQS: Albaneide, Kaline, Ulisses, Oberto, Vaeldo, Ramon, Edson Filho, Edson, André, Victor Hugo, Vera, Evandro, Jackeline, Eveline, Handerson, Hundemberg, Israel, Dariston, Andréa, Mirela, Marcia, Ane, Joseane, Sol, Aline, Camila e Ariane .

A Bruno Guedes pela paciência e apoio, e especialmente por fazer parte da minha vida. A Waleska, Marcia e Patrícia por serem realmente minhas amigas.

Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/UNICAMP na pessoa do professor Cláudio Airolodi e ao Laboratório de solidificação rápida (LSR) do CT/UFPB nas pessoas do Professor Jackson, Bruno Guedes, Quirino, Itânio e a minha cunhada Danielle.

A Capes pelo o apoio financeiro e a possibilidade de lecionar durante doutorado, que foi de fundamental importância para minha formação como educadora.

RESUMO

Título: Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas.

Autor (a): Ana Paula de Melo Alves

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

Co-orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

Palavras-chaves: híbridos inorgânico-orgânicos, vermiculita, organoargilas, argilas ativadas, silanização.

A lixiviação seletiva de argilominerais é um método importante na preparação de silicatos porosos constituindo-se em uma rota simples, efetiva e de baixo custo. Neste estudo a vermiculita foi submetida a tratamento ácido com ácido nítrico nas concentrações 1, 2, 3 e 4 mol dm⁻³, originando os sólidos precursores denominados VacX (x=1 a 4), respectivamente. As matrizes ativadas e a vermiculita reagiram covalentemente com os organosilanos aminopropil-, propil-etilenodiamino-, propil-dietileno-triamino- e glicidóxi-propil-trimetoxissilano (GPTS) através dos grupos metoxilas do silano e as hidroxilas da superfície das matrizes. O híbrido Vac3G, derivado da silanização do Vac3 com GPTS, sofreu reações subsequentes com as diaminas etil, propil, butildiamina e 2-aminopiridina, possibilitando a entrada de novos centros básicos. Os diversos sólidos foram caracterizados por análise química, espectroscopia na região do IV, DRX, RMN ²⁹Si e ²⁷Al, MEV, volume de poro e área superficial. A lixiviação da vermiculita sódica originou sólidos porosos reestruturados com elevadas áreas superficiais cujos valores foram 133, 334, 673 e 575 m² g⁻¹ para os sólidos Vac1, Vac2, Vac3 e Vac4, respectivamente. Independentemente do sólido, observou-se que à medida que a lixiviação se torna mais acentuada, houve um aumento na reatividade das matrizes ativadas em relação à vermiculita original, sendo a matriz Vac3 a mais reativa diante das reações aqui propostas. Todos os sólidos modificados apresentaram altos teores de grupos orgânicos incorporados. A série de vermiculitas modificadas com o grupo aminopropil foi utilizada para a adsorção de cátions divalentes de cobre e níquel em solução aquosa, mostrando maior afinidade para os íons de Ni²⁺_(aq) do que para Cu²⁺_(aq) como ilustrado pelos valores Nf de 2,97 e 1,23 mmol g⁻¹, respectivamente. Os sólidos porosos argilosos derivados de tratamento ácido da vermiculita são substratos potenciais para imobilização de silanos apresentando importantes aplicações como adsorventes para espécies poluentes como metais pesados.

ABSTRACT

Title: Vermiculites treated chemically as precursors for micro porous solids as precursors for inorganic-organic hybrids with adsorptive applications.

Author: Ana Paula de Melo Alves

Supervisor 1: Profa Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Supervisor 2: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

Keywords: hybrid inorganic – organic, vermiculite, organoclays, activated clays, silylation.

The selective leaching of clay minerals is an important method in the preparation of porous silicates presenting as a simple, effective and low cost route. In this study, vermiculite was submitted to acid treatment at concentrations 1, 2, 3, and 4 mol dm⁻³, resulting the precursor solids named as VacX (x=1 a 4), respectively. The lixiviated matrices and vermiculite reacted covalently with the organosilanes aminepropyl-, propyletilenediamine-, propyldietilenetriamine- and glycidoxypropyltrimethoxisilane (GPTS). The hybrid Vac3G, derived from silanization reaction between Vac3 and GPTS, was submitted to subsequent reactions with ethyl, propyl, butyldiamines and 2-aminepiridine resulting in the entrance of new basic centres. The products were characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, ²⁹Si and ²⁷Al NMR in solid state, SEM, and pore volume and surface area determination. The lixiviation of sodic vermiculite originated the restructured porous solids with high superficial area showing the values 133, 334, 673 e 575 m² g⁻¹ for VacX where X = 1,2,3,4, respectively. These solids and sodic vermiculite reacted covalently with each organosilane through methoxyl groups of silane and the hydroxyl surface of matrices. Independently of solid, it was observed that the lixiviation favored the reactivity of activated matrices compared with sodic vermiculite, showing the Vac3 as more reactive comparing with others solids. All modified solids presented high nitrogen content showing the values of 6,31 %. The set of modified vermiculites containing aminepropyl group was applied as adsorbent for divalent cations as copper and nickel in aqueous solution. These solid showed highest affinity for Ni²⁺ than Cu²⁺ ions as illustrated by Nf values of 2,97 and 1,23 mmol g⁻¹, respectively. Clay porous solids obtained of leaching treatment of vermiculite are potential substrates for grafting of silanes showing important applications as adsorbents for contaminant species as heavy metals.

SUMÁRIO

1.0 Introdução.....	17
1.1 Objetivos.....	19
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Silicatos.....	21
2.2 Minerais Argilosos.....	23
2.2.1 Argilas ativadas.....	28
2.2.2 Vermiculita.....	30
2.3 Argilominerais modificados com agentes orgânicos.....	32
2.3.1 Reações de ancoramento em argilomierais.....	34
2.4 Argilominerais como adsorventes para poluentes.....	40
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
3.1 Reagentes.....	45
3.2 Purificação de solventes e reagentes.....	46
3.3 Obtenção das matrizes a partir da vermiculita.....	47
3.3.1 Eliminação da matéria orgânica.....	47
3.3.2 Argila monoiônica.....	47
3.3.3 Ativação ácida da vermiculita.....	48
3.4 Obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos.	49
3.4.1 Rota de síntese das argilas ativadas modificadas com agentes sililantes nitrogenados.....	49
3.5 Ensaios de adsorção de cobre e níquel nos híbridos.....	51
3.6 Caracterizações.....	51
3.6.1 Análise elementar.....	51
3.6.2 Determinações espectroscópicas.....	52
3.6.3 Difração de Raio-X, DRX.....	52
3.6.3.1 Cristalinidade Relativa.....	53
3.6.3.2 Tamanho de Cristalito.....	53
3.6.4 Caracterização textural.....	54
3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
3.6.6 Análise Termogravimétrica.....	54
3.6.7 Adsorção de cátions metálicos.....	54
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57

4.1 Resultados e discussões das argilas ativadas.....	57
4.1.1 Análise química.....	57
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	58
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si e ²⁷ Al.....	60
4.1.4 Difratomia de Raios-X	64
4.1.5 Microscopia de Varredura Eletrônica.....	67
4.1.6 Caracterização Textural.....	69
4.1.7 Análise Termogravimétrica.....	72
4.2 Argilas ativadas modificadas com agentes sililantes nitrogenados.....	75
4.2.1 Análise elementar.....	75
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	77
4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si.....	79
4.2.4 Difratomia de Raio - X.....	83
4.2.5 Análise termogravimétrica.....	90
4.3 Resultados e discussões das reações com o GPTS.....	93
<u>Parte I</u> – Obtenção das matrizes com o grupo epóxido.....	94
4.3.1 Análise elementar.....	94
4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	96
4.3.3 Análises termogravimétricas,.....	96
4.3.4 Difratomia de Raio - X.....	98
<u>Parte II</u> – Reações subseqüentes do sólido Vac3-G com as moléculas aminadas.....	100
4.3.5 Análise elementar.....	101
4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	102
4.3.6 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C.....	103
4.4 Ensaios de Adsorção com níquel e cobre em solução aquosa.....	104
5.0 CONCLUSÕES.....	113
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Modelo esquemático da estrutura da (a) folha tetraédrica e da (b) folha octaédrica.....	24
Figura 1.2 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila tipo 1:1.....	24
Figura 1.3 - Ilustração da estrutura da vermiculita (a) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (b).....	31
Figura 1.4 - Reações interlamelares em argililominerais 1:1 e 2:1. JASMUND e LAGALY (1993).....	33
Figura 1.5 - Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.....	35
Figura 1.6 - Esquema geral para a síntese das SPILC (ZHU,2007).....	37
Figura 1.7 - Rotas utilizadas para a imobilização de um grupos organofuncional sobre uma superfície hidroxilada (A) heterogênea e (B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.....	38
Figura 1.8 - Ilustração da complexação indireta e direta e a difusão do íon livre em relação ao aluminossilicato lamelar BERGAYA, 2006.....	41
Figura 3.1. Resumo da metodologia utilizada na obtenção das matrizes inorgânicas.....	48
Figura 3.2. Metodologia utilizada na reação da modificação com os agentes sililantes nitrogenados de cadeia crescente.....	50
Figura 3.3 - Metodologia utilizada na reação da modificação com os agentes sililante GPTS.....	51
Figura 4.1 - Espectros na região do IV da vermiculita pura e a sólidos ativados.....	60
Figura 4.2 - Espectros de RMN de ^{29}Si : a) Ver, b) Vac1, c) Vac2, d) Vac3 e e) Vac4.....	62
Figura 4.3 - Espectros de RMN de ^{27}Al : a) Ver, b) Vac1, c) Vac2, d) Vac3 e e)Vac4.....	64

Figura 4.4 - Difractometria de Raios-X da vermiculita original e dos sólidos lixiviados.....	67
Figura 4.5 – Fotomicrografias dos Sólidos Ver, Vac2 e Vac3.....	69
Figura 4.6 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os sólidos obtidos a partir da lixiviação da vermiculita.....	71
Figura 4.7 – Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os sólidos Vac1 e Vac4.....	73
Figura 4.8 - Curvas termogravimétricas referentes a vermiculita e os sólidos ativados.....	74
Figura 4.9 - Estrutura sugerida para as modificações químicas: a) ancoramento de forma tridentada; b) ancoramento de forma bidentada e c) de forma monodentada. (A figura considera a hidrólise das metoxilas).....	77
Figura 4.10 - Espectros na região do IV das séries dos híbridos Ver (a), Vac1 (b), Vac2 (c) e Vac3 (d).....	79
Figura 4.11 - Espectros de RMN de ^{29}Si para a) Vac2, b) Vac2NN e c) Vac2NNN.....	81
Figura 4.12 - Espectros de RMN de ^{29}Si para i) Vac1 (a), Vac1NN (b) e Vac1N (c) e (ii) (a) Vac3, (b) Vac3N e (c) Vac3NN.....	81
Figura 4.13 - Espectros de RMN de ^{13}C , a) Vac3 N; b) Vac3NN e c) Vac3 NNN.....	83
Figura 4.14 - Espectros de RMN de ^{13}C : (i) - a) Vac1 N e b) Vac1NN ; (ii) - a) Vac2 N e b) Vac2NN.....	84
Figura 4.15 - Difractogramas de Raios-X dos sólidos (a) Ver, (b) VerN, (c) VerNN, (d) Ver NNN.....	85
Figura 4.16 - Ilustrações sugeridas das possíveis maneiras de ancoramento da cadeia orgânica no sólido Vac1N.....	87
Figura 4.17 - Difractogramas de Raios-X dos sólidos: (a) Vac 1, (b) Vac1N, (c) Vac1NN e (d) Vac1NNN.....	88
Figura 4.18 – Difractogramas de Raios-X dos sólidos: (a) Vac 2, (b) Vac2N, (c) Vac2NN e (d) Vac2NNN.....	89
Figura 4.19 - Ilustrações sugeridas para as reações do suporte Vac2 com o agente sililante SiIINN; a) estrutura da argila com lamelas esfoliadas; b) a reordenação das lamelas pela presença do agente SiIINN.....	90

Figura 4.20 – Curvas de termogravimétricas das séries dos híbridos Ver (a), Vac1 (b), Vac2 (c) e Vac3 (d).....	91
Figura 4.21 - Espectros na região do IV dos sólidos: i)- a) Vac 1G, b) Vac1; (ii) - a) Vac2G e b) Vac2.....	97
Figura 4.22 - Espectros na região do IV dos sólidos Vac3 e Vac3G.....	98
Figura 4.23 – Curvas TG das séries dos híbridos Vac1G(a), Vac2G (b) e seus respectivos suportes inorgânicos.....	99
Figura 4.24 – Curvas TG das séries dos sólidos Vac3G e Vac3.....	99
Figura 4.25 - Difrátogramas de Raios-X dos sólidos: i)- a) Vac 1, b) Vac1G; (ii) - a) Vac2G e b) Vac2.....	101
Figura 4.26 - Espectros na região do IV dos sólidos: Vac3 (a); Vac3G (b), Vac3G-et (c) Vac3G-prop (d), Vac3G-but (e) e Vac3G-pip (f).....	104
Figura 4.27 - Espectros de RMN de ¹³ C, a) Vac3 N; b)Vac3NN e c) Vac3 NNN.....	105
Figura 4.28 - Comparação da adsorção de cobre em solução aquosa sobre vermiculita pura e suas formas modificadas a vários pH, 298 K e 1 atm.....	106
Figura 4.29 - Comparação da adsorção de níquel em solução aquosa sobre vermiculita pura e suas formas modificadas a vários pH, 298 K e 1 atm.....	106
Figura 4.30 - Isoterma de adsorção com os sólidos modificados a várias concentrações a 298 ± 1 K, para os cátions metálicos: a) cobre e b) níquel.....	107
Figura 4.31 - Forma linearizada das isotermas de adsorção do (a) cobre e (b) níquel com a série de sólidos modificados: (-+-)VerN; (-o-)Vac1N; (-◇-)Vac2N e (-Δ-)Vac3N, a várias concentrações a 298 ± 1 K.....	109
Figura 4.32 - Estruturas sugeridas dos complexos de cobre/aminopropil nos espaços interlamelares em: a) Vac3N e b) VerN.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação dos silicatos.....	22
Tabela 1.2 - Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo (Subg) e exemplo das espécies (Esp).....	23
Tabela 4.1 - Análise química da vermiculita natural.....	58
Tabela 4.2 - Análise química dos principais componentes da vermiculita ativada.....	59
Tabela 4.3 - Os dados listados referem-se à área relativa aos sinais Q^3 e Q^4 e a razão Q^3/Q^4 , obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de vermiculita ativada.....	63
Tabela 4.4 - Os dados listados referem-se a área relativa aos sinais Al_{tet} e Al_{oct} e a razão $\text{Al}_{\text{oct}}/\text{Al}_{\text{tet}}$, obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de vermiculita ativada.....	65
Tabela 4.5 Dados de cristalinidade para os sólidos Ver, Vac1 e Vac2.....	68
Tabela 4.6 - Propriedades superficiais das suporte Vac1, Vac2, Vac3 e Vac4.....	72
Tabela 4.7 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.....	75
Tabela 4.8 Análise elementar em percentagens de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) e a relação molar C/N experimental (teórica) dos materiais modificados.....	76
Tabela 4.9 - Quantidade em (%) das espécies de silício T^2 e T^3 e a razão Q^3/Q^4 estimadas a partir do desdobramento dos picos de ressonância de RMN de ^{29}Si dos híbridos.....	82
Tabela 4.10 - Dados de cristalinidade da série Ver.....	85
Tabela 4.11 - Dados de cristalinidade da série Vac1*.....	87
Tabela 4.12 - Dados de cristalinidade da série Vac2.....	89
Tabela 4.13 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.....	93

Tabela 4.14 - Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) dos materiais modificados em concentrações de saturação em tempos de reação variados.....	96
Tabela 4.15 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.....	100
Tabela 4.16 - Dados de cristalinidade dos sólidos Vac1G e Va2G e seus respectivos precursores.....	101
Tabela 4.17 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) e o rendimento da reação.....	103
Tabela 4.18 - Dados de troca catiônica da vermiculita com o íon cobre (Cu^{2+}) de níquel (Ni^{2+}) divalente, obtidos a partir do modelo de Langmuir: a constante de equilíbrio (b), a energia de Gibbs livre (ΔG^0), quantia de máxima experimental trocada (N_f^{max}) e o coeficiente de correlação (r) para o linearização da curva isotérmica a 298 ± 1 K e Qf densidade moléculas orgânicas ancoradas.....	111

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
MAS	Rotação em ângulo mágico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difratometria de raio - X
IV	Infravermelho
TG	termogravimetria
B.E.T.	Brauner, Emmet & Teller
GPTS	3-glicidóxi-propil-trimetoxissilano
Ver	Vermiculita natural
VerN	Ver modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
VerNN	Ver modificada com 3-diaminopropil-etenotri-metoxissilano
VerNNN	Ver modificada com 3-triaminopropil-etenotri-metoxissilano
Vac1	Vermiculita ativada com ácido a 1M
Vac1N	Vac1 modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Vac1NN	Vac1 modificada com 3-diaminopropil-etenotri-metoxissilano
Vac1NNN	Vac1 modificada com 3-triaminopropil-etenotri-metoxissilano
Vac2	Vermiculita ativada com ácido a 2M
Vac2N	Vac2 modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Vac2NN	Vac2 modificada com 3-diaminopropil-etenotri-metoxissilano
Vac2NNN	Vac2 modificada com 3-triaminopropil-etenotri-metoxissilano
Vac3	Vermiculita ativada com ácido a 3M
Vac3N	Vac3 modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Vac3NN	Vac3 modificada com 3-diaminopropil-etenotri-metoxissilano

Vac3NNN	Vac3 modificada com 3-triaminopropil-etilenotri-metoxisilano
VerG	Ver com 3-glicidóxi-propil-trimetoxisilano
Vac1G	Vac1 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano
Vac2G	Vac2 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano
Vac3G	Vac3 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano
Vac3Get	Vac3 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano e subsequente com etilendiamina
Vac3Gprop	Vac3 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano e subsequente com 1,3 - propanodiamina
Vac3Gbut	Vac3 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano e subsequente com 1,4 - butanodiamina
Vac3Gpip	Vac3 modificada com 3-glicidoxi-propil-trimetoxisilano e subsequente com 2-aminometilpiperidina

Capítulo I

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos inorgânico-orgânicos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Dentre as diversas superfícies inorgânicas que podem servir de suporte para obtenção destes materiais, os óxidos derivados de metais e ametais têm se destacado como, por exemplo, a sílica gel cuja química de modificação vem sendo bastante explorada (WEN et al, 2008). Por outro lado, inúmeros materiais hidroxilados, dentre estes os silicatos, podem ser utilizados com comportamento relacionado à presença das hidroxilas superficiais.

A síntese de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos normalmente é feita por reações que partem de uma matriz inorgânica precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda através do método sol-gel, no qual uma fase inorgânica é formada contendo simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura (BORDOLOI, 2008; LEYDEN,1980). A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Desta forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica como alta estabilidade térmica e mecânica, e a resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico como a capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas. Conforme a funcionalidade do grupo ancorado, pode-se alterar uma superfície hidrofílica em hidrofóbica ou lipofílica, direcionando a utilização dessas fases para fins cromatográficos específicos (BORDOLOI, 2008).

A reatividade dos filossilicatos deve-se, principalmente, à presença de grupos hidroxilas na região interlamelar e em sua superfície. Esses

grupos possibilitam a formação de redes híbridas quando se usa um agente modificador de natureza orgânica. Dentro desse enfoque as argilas tornaram-se precursores interessantes para produção desses novos materiais devido as suas propriedades mecânicas e térmicas combinadas, que podem ser incorporadas com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos orgânicos e polímeros orgânicos.

As reações de silanização tem permitido o ancoramento de diferentes grupos funcionais em superfícies de sólidos inorgânicos diversos, sendo uma rota efetiva para obtenção dos materiais denominados de híbridos (DANIEL,2008; ZHANG,2006). Esse tipo de abordagem tem despertado importância tanto em termos de pesquisa básica como em termos de potencialidade de utilização dos compostos obtidos.

Nessa direção, o propósito deste trabalho de pesquisa é a obtenção de organovermiculita através da reação de silanização utilizando-se agentes sililantes nitrogenados de cadeia crescente e derivados do grupo epóxido. As reações subseqüentes com aminas alifáticas de cadeia aberta também foram avaliadas. Os diversos sólidos serão explorados como novos adsorventes para íons metálicos.

1.1 Objetivos

O presente trabalho dedica-se à investigação da influência da ativação ácida da vermiculita na síntese de híbridos inorgânicos-orgânicos por reações de silanização da vermiculita com agente sililantes nitrogenados e derivados do epóxi, sendo o último submetido a reações subseqüentes com aminas alifáticas.

Os objetivos específicos são:

- ✓ A obtenção de matrizes inorgânicas mediante a ativação da vermiculita, através de tratamento ácido em concentrações variadas.
- ✓ Síntese de matrizes de vermiculita ativadas modificadas organicamente mediante reações com agentes sililantes nitrogenados e o agente sililante 3-glicidóxiltrimetoxisilano.
- ✓ Obtenção de materiais híbridos de vermiculita derivado do glicidóxi com os compostos nitrogenados etildiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4 butildiamina e 2-aminometilpiridina.
- ✓ Caracterização dos produtos pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética dos núcleos ^{13}C , ^{29}Si e ^{27}Al , termogravimetria, difração de Raios-X, MEV e medidas de áreas superficial.
- ✓ Aplicação dos novos materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa, nessa direção foi realizado um ensaio em vários pH com cátions divalentes de cobre e níquel em solução aquosa.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA


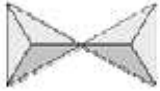
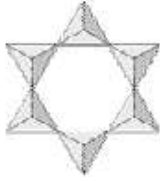
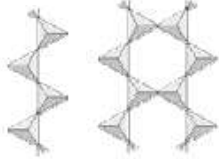
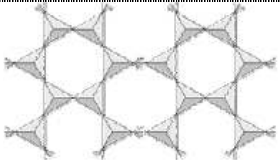
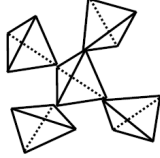
2.1 Silicatos

Os silicatos e óxidos são os minerais dominantes da crosta terrestre, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação (SOUZA,1975). A classe mineral dos silicatos supera qualquer outra em abundância, pois, cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, podem formar diferentes grupos de compostos.

Constata-se que há uma relação entre as condições de origem dos silicatos e o grau de polimerização. Dependendo desta propriedade e da amplitude da participação do oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode ser constituída de tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (SOUZA,1975). Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes como mostra a tabela 1.1.

Dentre os vários grupos, a classe dos filossilicatos é a que possui uma maior participação dentro da química de materiais. Dentro dessa categoria estão inseridos os minerais argilosos, que são extensamente estudados (PAIVA,2008) e são discutidos a seguir.

Tabela 1.1. Classificação dos silicatos.

Classes	Arranjos (SiO₄)	Formação	Estrutura
Nesosilicatos	Isolados	Não compartilham os vértices	
Sorosilicatos	Duplos	Duas unidades tetraédricas juntam-se compartilhando o O de um dos vértices	
Ciclossilicatos	Anéis	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados, formando estruturas cíclicas	
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados, formando cadeias simples ou duplas	
Filossilicatos	Folhas	Três O dos vértices são compartilhados	
Tectosilicatos	Tridimensionais	Todos os quatro vértices são compartilhados	

2.2 Minerais Argilosos.

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (CARRADO, 2004). Estes filossilicatos podem ser agrupados em classes como ilustra a tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo e exemplo das espécies.

Tipo	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	<i>Serpentina-caulin</i> $x \sim 0$	Serpentina Caulin	Crisotila, antigorita Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita $x \sim 0$	Talco Pirofilita	Talco, willemseita Pirofilita
	Esmectita $X \sim 0,2-0,6$	Saponita Montmorillonita	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidelita
	Vermiculita $X \sim 0,2-0,6$	Trioctaédrica Diocetaédrica	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
	Mica $x \sim 1$	Triocetaédrica Diocetaédrica	Biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Mica $x \sim 2$	Triocetaédrica Diocetaédrica	Clintonita Margarita
	Clorita $X \sim \text{variável}$	Triocetaédrica Diocetaédrica Di, trioctaédrica	Chamosita Donbassita Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita $X \sim \text{variável}$	Sepiolita Paligorskita	Sepiolita Paligorskita

As estruturas dos argilominerais são derivadas da combinação da folha tetraédrica de Si_2O_5 com qualquer uma das folhas octaédricas da gibbsita ou da brucita (Figuras 1.1 e 1.2).

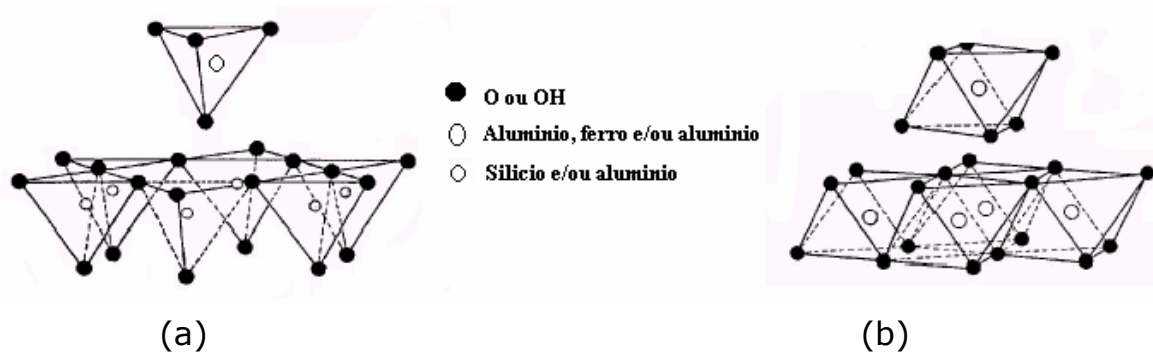


Figura 1.1 - Modelo esquemático da estrutura da (a) folha tetraédrica e da (b) folha octaédrica

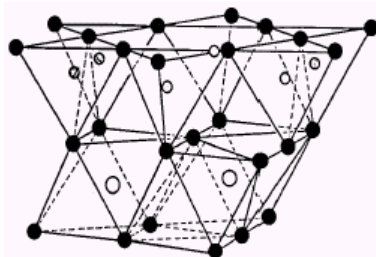


Figura 1.2 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila tipo 1:1

A camada de Si_2O_5 não é eletricamente neutra e por si só não forma uma estrutura estável. Quando se permite que os oxigênios dos vértices ocupem as posições das hidroxilas na folha da gibbsita ou da brucita, ficam satisfeitas as exigências de espaço dando origem as estruturas dos argilominerais.

Os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estruturas lamelares; que ainda podem ser sub-divididos em grupos ou famílias: a₁) camadas 1:1 ou difórmicos, quando se une uma camada tetraédrica com uma octaédrica. a₂) camadas 2:1 ou trifórmicos e a₃) Camadas 2:2 ou 2:1:1 . A nomenclatura 1:1 e 2:1 e 2:2 se deve ao número de camadas de tetraedro de óxido de silício (SiO_4) e de octaedros de hidróxidos, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral; e; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os silicatos lamelares também podem ser classificados ainda quanto à população da camada octaédrica: a) silicatos lamelares trioctaédricos, onde cada O ou OH⁻ é cercado através de 3 cátions divalentes, como Mg⁺² ou Fe⁺²; b) silicatos lamelares dioctaédricos, onde cada O ou OH⁻ é cercado por 2 cátions trivalentes, normalmente Al⁺³ (NEWMAN, 1987; VELDE, 1999).

A folha octaédrica de brucita, Mg(OH)₂, consiste em duas camadas de íons hidroxilas em empacotamento hexagonal compacto com os íons magnésio ocupando os interstícios. Os íons hidroxilas ocupam os vértices de um octaedro regular com o íon magnésio em seu centro. Quando os octaedros estão compartilhados entre os octaedros adjacentes, de maneira que existem três íons magnésio para cada octaedro de íons hidroxila a denominação da folha é trioctaédrica, podendo acomodar íons bivalentes, de tamanho tal que possam entrar em coordenação seis com a hidroxila. Outro grupo importante é o da estrutura da gibbsita, Al(OH)₃, constituído de lamelas formadas pelos íons hidroxila coordenados pelos íons alumínio. O alumínio, semelhante ao magnésio, forma um poliedro estável de coordenação seis com a hidroxila. Porém, por causa da carga mais elevada do íon alumínio, somente 2/3 destes íons podem entrar na estrutura. Portanto, embora os íons hidroxila formem folhas (lamelas) com empacotamento hexagonal compacto, nem todos os interstícios podem ser ocupados, recebendo o nome de folha dioctaédrica.

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais (NEWMAN, 1987).

A substituição de Si por Al no centro dos tetraedros é um fato que ocorre freqüentemente na natureza. Como o Si tem carga 4+ e o Al 3+, esta substituição desestabiliza eletricamente a estrutura. A compensação da carga +1 é feita pela ligação de cátions no chamado espaço interlamelar. Estes cátions aumentam a força de ligação entre as folhas

dando à estrutura uma maior rigidez. Nas micas trioctaédricas, o cátion interlamelar é o K^+ enquanto que nas dioctaédricas pode ser o K^+ ou o Na^+ . Menos comumente pode ocorrer a entrada de íons de carga 2+ (se a substituição do Al por Si o permitir), dando origem as micas duras da terra.

Um aspecto importante em cada uma das espécies de filossilicatos é a ligação química que prevalece nas lacunas intercalares, como por exemplo, interação do tipo O-O no talco; interação OH-O (ligação de hidrogênio) na caulinita, antigorita e clorita; interação H_2O-O na haloisita; interação cátion trocável- H_2O-O nas esmectitas e vermiculitas; interação cátion interlamelar K^+ ou Na^+-O nas ilitas (GOMES,1986).

Genericamente, o termo argila denomina um material de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (SOUZA,1975). As argilas podem ser selecionadas em duas grandes classes (REICHLE,1986): argilas catiônicas (ou argilominerais), encontrados na natureza, e argilas aniônicas (ou hidróxidos duplos lamelares, HDL), mais raras na natureza, mas com síntese simples de ser realizada em laboratório e de baixo custo (GAINI,2009). As argilas catiônicas possuem lamelas de aluminossilicatos carregadas negativamente, com cátions pequenos no espaçamento interlamelar que equilibram a carga da lamela, enquanto as argilas aniônicas como a brucita possuem carga positiva que se deve as camadas do hidróxido do metal, a carga é equilibrada por ânions e moléculas de água intersticiais. Argilas catiônicas são principalmente obtidas a partir de minerais (BERGAYA, 2006), enquanto as argilas aniônicas são normalmente sintéticas (GAINI,2009).

Em algumas circunstâncias os cátions interlamelares podem ser substituídos por espécies químicas de natureza orgânica ou inorgânica através de reações de intercalação, ocasionando modificações no espaçamento interlamelar ou ainda modificações do material por reações onde ocorre o ancoramento dessas espécies na superfície do material. Os argilominerais são, portanto, sólidos eficientes para a promoção tanto das

reações de intercalação como modificação apenas da superfície externa do material (NEUMANN,2000; ZENG,2003).

As modificações químicas desses materiais possibilitam no geral o desenvolvimento de reações que ocorrem não somente na superfície como na lacuna interlamelar dependendo do tipo de filossilicato. Para a lamela não expansível, apesar dessa classificação, a obtenção de derivados de intercalação já foi realizada com sucesso, como para a caulinita cuja primeira reação de intercalação foi feita na década de setenta com sais de potássio, rubídio, cério e amônio derivados de ácidos carboxílicos. Posteriormente, as intercalações de compostos orgânicos tais como uréia, formamida, metilformamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e hidrato de hidrazina também foram conseguidas (GOMES,1986).

Por outro lado, para os filossilicatos expansíveis como as esmectitas, várias reações no espaço interlamelar envolvendo processos de troca iônica e intercalação de moléculas neutras, complexos metálicos, polímeros ou organocátions tem sido reportadas (PAIVA, 2008). Desse modo, uma grande diversidade de reações e, portanto, novos materiais podem ser explorados.

Considerando que devido às restrições ambientais, como também a otimização de processos catalíticos tem requerido a substituição de ácidos líquidos e bases através de catalisadores sólidos mais satisfatórios. As argilas podem ser consideradas substitutas muito promissoras, devido possuírem alta versatilidade, propriedades peculiares associadas ainda à facilidade de manipulação no aspecto preparativo (principalmente para a argila catiônica) e ao seu baixo custo. Aplicações promissoras aparecem continuamente na literatura e em áreas novas e inesperadas, levando-se em conta as possibilidades de melhoria tecnológica destes materiais, com transição de estruturas bi para tridimensionais pela preparação de argilas pilarizadas, a ativação ácida destas superfícies e a formação de híbridos orgânico-inorgânicos.

2.2.1 Argilas ativadas

A lixiviação seletiva é um método importante na preparação de materiais porosos que incluem carbono ativado (OKADA *ET AL.*, 2003) e a obtenção de sílicas porosas (OKADA, 2005). O tratamento ácido em vários argilominerais constitui um método simples, efetivo e de baixo custo na obtenção de sílicas porosas. Neste sentido, são encontrados muitos estudos utilizando vários argilominerais como materiais de partida: crisotila (HALMA *et al.*, 2006), montmorilonita (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008), caulinita (KOYUNCU, 2007), sepiolita (LAZAREVIĆ, 2007), vermiculita (MAQUEDA *et al.*, 2007), etc.

Os mecanismos para geração da acidez no sólido, proposta para zeólitas (BARRER, 1978), dependem da substituição do silício por alumínio nas estruturas. Nesta base, o grau de substituições de Si nas folhas tetraédricas de SiO_4 por Al no material de partida dos argilominerais é importante para a geração da acidez nas argilas ativadas. É então, interessante examinar a relação entre o grau de substituições do Al nas folhas da matriz dos argilominerais resultando na acidez sólida. Os argilominerais de tipo 2:1 têm variados graus de substituição de Si tetraédrico por Al constituindo uma classe interessante de materiais de partida. Nestes casos, com exceção do SiO_2 , quase todos os componentes são lixiviados completamente através de tratamentos com ácidos fortes a temperaturas ligeiramente elevadas. Os espaços formados a partir da lixiviação destes componentes formam poros. Isto sugere que filossilicatos naturais, como as vermiculitas e as micas, nas quais as substituições tetraédricas e estabilidade térmica são superiores comparadas com as esmectitas, poderão produzir materiais interessantes com elevada acidez e área superficial.

O tratamento com ácidos serve para três objetivos: dissolver alguma impureza da bentonita (por ex., calcita ou gipsita); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio H_3O^+ ; e dissolver, nas folhas tetraédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície

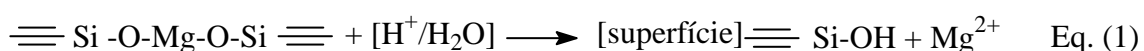
dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

A montmorilonita ativada por ácido é a mais utilizada na produção industrial, e por isso também, é a mais estudada. Por essa razão, este argilomineral servirá como exemplo para as próximas explicações.

Alterações morfológicas muito importantes acontecem na estrutura cristalina da montmorilonita durante e após a ativação ácida. Os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam - se e ficam como em um leque aberto (constituídos por folhas flexíveis e moles de ácido silícico). Entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Os cátions trocáveis originais são substituídos por Al^{3+} e H^+ hidratados. Os diâmetros dos poros aumentam e o seu volume interno fica mais facilmente acessível a líquidos e gases. Tanto a área específica dos cristais, a acidez, e o seu "poder descorante" ("bleaching performance") aumentam até atingir valores máximos (que são dependentes da argila original) e, depois, ambos diminuem com o tempo de ataque por ácido.

As montmorilonitas ativadas por ácido, na quase totalidade, são utilizadas no refino (branqueamento ou descoramento) de óleos e gorduras comestíveis; óleos, gorduras e ceras industriais; sabões e sabonetes para toalete e usos específicos; de componentes orgânicos de vernizes e tintas; na reciclagem de óleos lubrificantes usados em motores à explosão e para purificação de óleos isolantes para transformadores e turbinas elétricas.

Os compósitos também podem ser produzidos através da ativação ácida. Um estudo realizado com a crisotila e sepiolita foi reportado, onde após a extração dos cátions octaédricos como os íons de Mg^{2+} através de ataque ácido, obtém-se uma sílica que contém novos grupos silanóis que reagem com o organosilano produzido por hidrólise do cloro- ou alcoxi-organosilanos como mostrado na Eq. (1).



A crisotila e a sepiolita preservam a morfologia até mesmo depois da remoção completa da folha octaédrica. Quando esta folha é eliminada as partículas desintegram, e microestruturas individuais inorgânico-orgânicos ou até mesmo, nanofibras são produzidas.

2.2.2 Vermiculita

A vermiculita é um filossilicato que pode ser considerado como micas trioctaédricas que sofreram substituições do Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas, e o Fe^{3+} e Al^{3+} para substituições de Mg^{2+} nas camadas octaédricas. Eles constituem minerais intermediários na sucessão de desgaste natural de micas para esmectitas, com um valor de carga lamelar negativo também intermediário, onde a carga das micas que é o precursor da vermiculita é neutralizada por íons de potássio, é substituído por cátions hidratados trocáveis, freqüentemente Mg^{2+} e Ca^{2+} , provendo propriedades de expansão parciais (REY-PEREZ-CABALLERO,2000).

A estrutura da vermiculita foi estudada pela primeira vez por GRUNER em 1934. Os parâmetros da cela unitária monoclinica da vermiculita, sugerido por GRUNER, são: $a \approx 5,35$; $b \approx 9,25$; $c = 28,57-28,77 \text{ \AA}$; $\beta \approx 97,12^\circ$. HENDRICKS E JEFFERSON (1938) confirmaram a conclusão de Gruner e sugeriram que a vermiculita possui deslocamentos das lamelas comparados ao eixo de Y. Eles propuseram um arranjo hipotético de moléculas de água no espaço interlamelar dos anéis hexagonais. Nesta época não foi feita nenhuma providência para cátions trocáveis em quaisquer destes estudos, mas sabe-se que estes cátions estão presentes para equilibrar a carga negativa na lamela do tipo 2:1.

A fórmula estrutural da cela unitária da vermiculita é $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, onde Mg^{2+} ou Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis (BRINDLEY,1980). Os parâmetros das camadas da vermiculita estendem-se em um arranjo bidimensional. Esta argila é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de

hidróxido de alumínio (gibbsita). A figura 1.3 ilustra a estrutura idealizada da vermiculita, onde se observam as duas camadas tetraédricas e uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns, formando uma lamela do tipo 2:1.

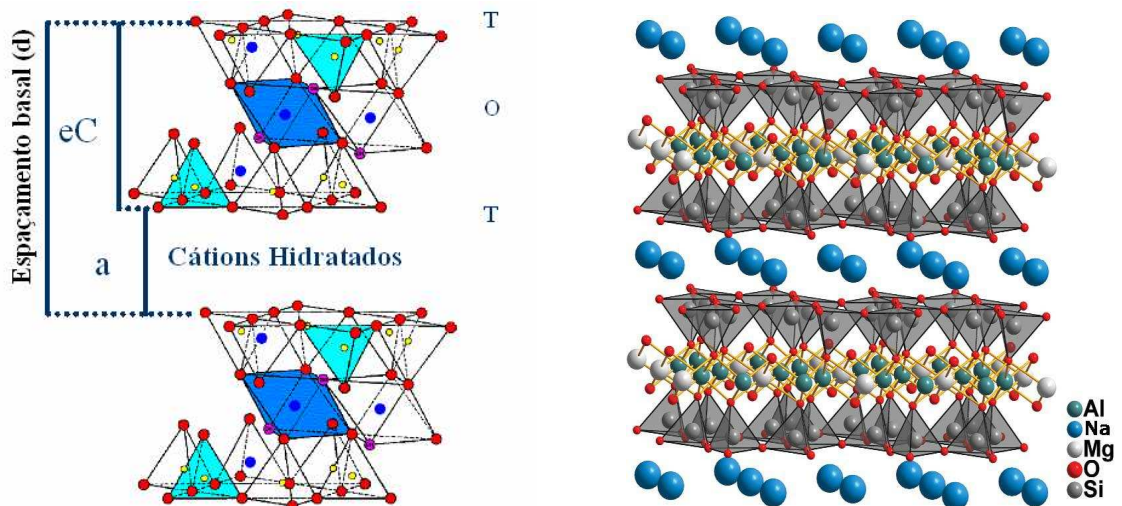


Figura 1.3 - Ilustração da estrutura da vermiculita (a) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (b).

Estão ilustrados também na figura 1.3 a distância interplanar basal (d) destes compostos, bem como a espessura da camada (eC) e a distância interlamelar (a).

WALKER (1956) mostrou que a vermiculita saturada com Mg (como cátion interlamelar) em equilíbrio com uma atmosfera úmida, apresenta um espaçamento basal de $14,36 \text{ \AA}$, este estado apresenta dois planos interlamelares incompletos de moléculas de água como conchas de hidratação ao redor dos cátions trocáveis. A imersão em água aumenta o espaçamento basal para $14,81 \text{ \AA}$ e os dois planos interlamelares de moléculas de água são completados.

A desidratação da fase $14,36 \text{ \AA}$ leva a uma fase com espaçamento igual a $13,82 \text{ \AA}$ que corresponde a uma estrutura que contém dois planos de moléculas de água ligeiramente incompletos com um arranjo diferente

da fase 14,36 Å. O progresso da desidratação conduz progressivamente a uma fase 11,59 Å com um único plano de moléculas de água. Uma fase com distância 9,02 Å não possui nenhuma molécula de água no espaço interlamelar

2.3 Argilominerais modificados com agentes orgânicos.

Por definição, compósitos são sólidos que resultam da combinação de dois ou mais materiais mais simples que desenvolvem uma fase contínua (polímero, metal, cerâmico, etc.), em uma fase dispersada como fibras de vidro, partículas de carbono, sílica, argilominerais, etc. Esses novos materiais têm propriedades essencialmente diferentes dos componentes separadamente. Dentro dessas possibilidades de materiais híbridos inorgânico - orgânicos, os nanocompósitos receberam muito atenção não só por causa de suas potenciais aplicações industriais mas também por sua importância acadêmica (RUIZ-HITZKY, 2003, 2004). Recentes revisões neste tópico foram publicadas por DUBOIS (2000), SINHA RAY e OKAMOTO (2003), RUIZ-HITZKY *et al.* (2004), BERGAYA (2006). As partículas dos argilominerais podem reagir de diferentes modos com os compostos orgânicos. A penetração das moléculas orgânicas no espaço interlamelar dos argilominerais é chamado de intercalação e pode ocorrer de diversas maneiras, figura 1.4.

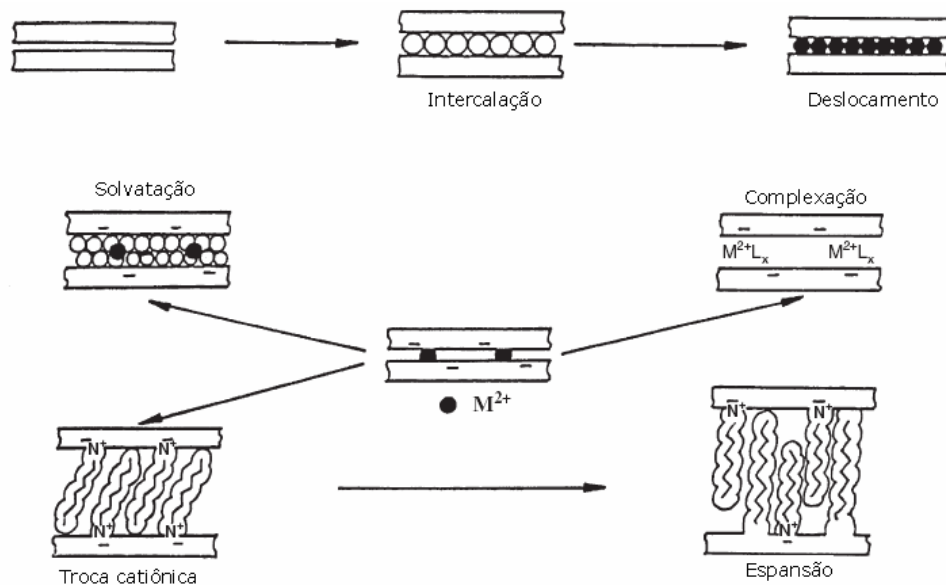


Figura 1.4 – Reações interlamelares em argilominerais. JASMUND e LAGALY (1993)

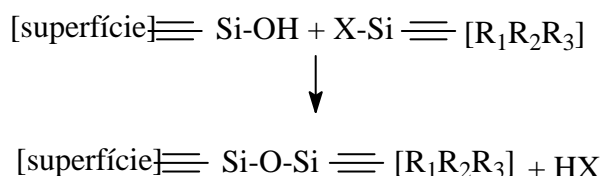
Uma ampla diversidade de reações caracteriza o comportamento dos argilominerais 2:1. As moléculas hidratadas no espaçamento interlamelar das esmectitas e vermiculitas podem ser deslocadas por muitas moléculas orgânicas polares. Os ligantes orgânicos neutros podem formar complexos com os cátions interlamelares. Os cátions interlamelares podem ser trocados por vários tipos de cátions orgânicos. Os íons de aquilamônio são extensamente utilizados em aplicações industriais principalmente os íons quartenários de aquilamônio (ZANG,2008), para modificação de bentonitas. Outro grupo importante de combinações orgânicas é com corantes (ROULIA E VASSILIADIS ,2008) e complexos de catiônicos (YUE,2007).

Dentro das inúmeras possibilidades de híbridos os materiais obtidos a partir do ancoramento de moléculas orgânicas em argilominerais são o foco deste estudo. As reações de ancoramento ocorrem quando há a formação de ligações covalentes entre a superfície do suporte e moléculas orgânicas. É uma excelente opção para obtenção de materiais híbridos estáveis, podendo tornar hidrofóbica as partículas naturalmente hidrofílicas dos argilominerais. Os argilominerais do tipo 2:1 possuem

silanois (Si-OH) e aluminóis (Al-OH) que se agrupam nas extremidades das partículas onde as reações de ancoramento aparentemente acontecem.

2.3.1 Reações de ancoramento em argilominerais

Agentes sililantes são vastamente utilizados na preparação de micro-combinações baseados em argilas, sílica, fibra de vidro, etc (BERGAYA,2006). Os agentes sililantes possuem grupos $\equiv\text{Si-X}$ ($X = \text{OR}, \text{Cl}$) que podem reagir com grupos silanóis da superfície dos argilominerais, dando pontes de siloxanos estáveis, como mostrado na reação a seguir.



Após a reação de ancoramento com organosilanos, a superfície hidrófila se torna organofílica, e o produto pode ser facilmente dispersado em combinações de baixa polaridade inclusive em polímeros (ALVES, 2007).

A estabilidade destes derivados orgânicos é excelente. Os grupos fixos só são eliminados com aquecimento a temperaturas elevadas por combustão ou pirólise, respectivamente, na presença ou ausência de oxigênio (BERGAYA,2006).

No processo de silanização de superfícies dois métodos podem ser destacados (FONSECA,2001):

(a) Funcionalização por hidrólise de silanos em presença de água proveniente do substrato mineral, atmosfera ou gerada "in situ". Nos métodos tradicionais são utilizados os sistemas com solventes aquosos. No caso de um silano $\text{R}_n\text{SiR}'(n-4)$ onde R' é um grupo hidrolisável, os grupos silanóis resultantes da hidrólise de R' são usualmente lábeis e

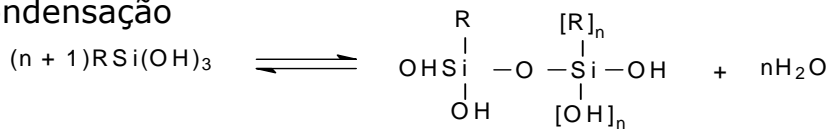
condensam formando ligações siloxanos com outros grupos silanóis tanto da superfície do mineral como na solução. Tipicamente, os silanos hidrolisáveis condensam em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos (figura 1.5).

A silanização em meio aquoso é um método inconveniente por ser difícil controlar a extensão da oligopolimerização em solução, resultando em coberturas de superfície não reprodutíveis. Outros problemas envolvem o processo de cura em que as propriedades do substrato e as espécies em solução interagem com a superfície e influenciam na determinação das características da superfície modificada (FONSECA, 2001). A representação de um dos mecanismos de interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso pode ser visto na figura 1.5.

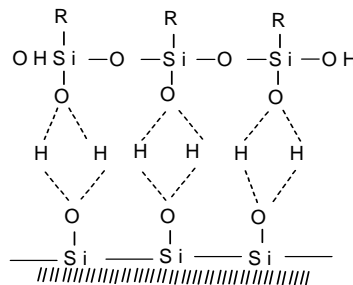
1. Hidrólise



2. Condensação



3. Ligação de hidrogênio



4. Formação da ligação

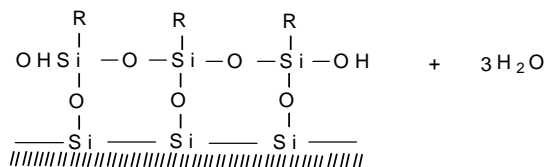


Figura 1.5 - Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.

Um exemplo recente desse tipo de processo foi utilizado na obtenção de esmectitas modificadas com silanos de diferentes funcionalidades (GUIMARÃES,2009) e vermiculitas modificadas (ALVES,2007).

(b) Funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície via condensação com os silanóis da superfície ou hidroxilas na ausência de água. Deve-se destacar que para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Isso exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado aplicado à amostra pode ser decisivo sobre a natureza do produto final (ALVES, 2007).

Na literatura inúmeros trabalhos são citados envolvendo a silanização de filossilicatos nessas condições (PAIVA, 2008). Um trabalho recente é a modificação da vermiculita com silano clorado e subsequente reação com aminas (ALVES, 2007).

Um recente estudo publicado por ZHU (2007) visa à obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos baseados na silanização de bentonitas pilarizadas (SPILCs) por pré - pilarização da bentonita com o íon de Keggin de Al e posterior silanização destes sólidos (figura 1.6). De acordo com este estudo as argilas pilarizadas silanizadas possuem teor de carbono orgânico mais alto em relação à bentonita original.

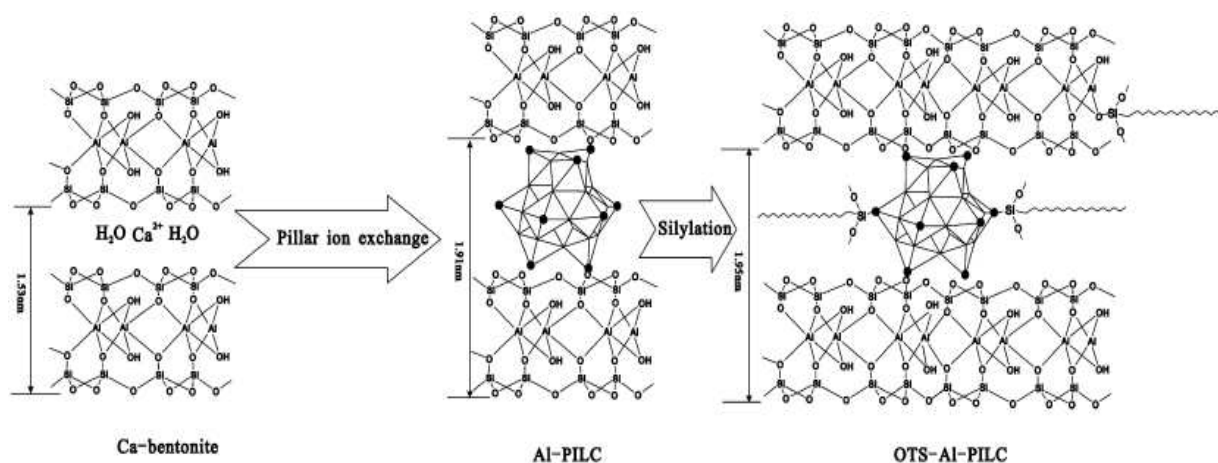


Figura 1.6 - Esquema geral para a síntese das SPILC (ZHU,2007).

Os pilares formados na estrutura inserem um espaçamento 1.91 nm e introduzem novos sítios ativos pelos grupos OH. A distância interlamelar é relativamente inalterada durante o processo de silanização. As amostras SPILC demonstraram-se bastante eficientes na adsorção de alguns compostos orgânicos.

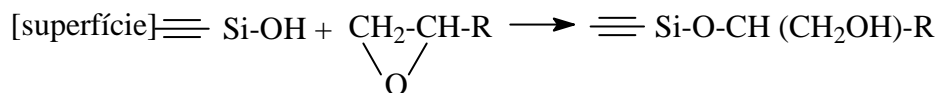
As superfícies modificadas com vinilsilanos permitem uma posterior co-polimerização com vários monômeros não saturados como metilacrilato, metilmetacrilato, n-butilacrilato, vinilacetato e estireno (MARCINIEC, 2008). Os compósitos apresentam propriedades mecânicas melhoradas. Estes e outros filosilicatos ancorados, e especialmente a mistura deles com polímeros merecem atenção.

Podem ser ancorados em argilominerais como sepiolitas e vermiculitas também usando combinações de várias funcionalidades como isocianatos e epóxidos. Isocianatos reagem com os grupos silanóis como mostra reação abaixo:



O ancoramento de 1,2-epóxidos pela reação com os grupos silanóis em superfícies minerais é bem estabelecido por espectroscopia de IV. As funções de epóxi são abertas à 80–100 °C, em fase de vapor ou em solução com o uso de solventes apróticos. A reação de junção do epóxido

com os grupos RSi-OH da sepiolita (CASAL e RUIZ-HITZKY, 1977, 1984) é mostrado abaixo:



Neste caso os grupos orgânicos R são unidos à superfície por ligações RSi-O-CR. A abertura dos anéis de epóxido pode ser aplicada na obtenção de nanocompósitos de esmectita-poliéter (WANG *et al.*, 2000).

Outra maneira de explorar a reatividade do grupo do epóxido em agente sililantes que possuem esses anéis, e servem para produção em laboratório de novos agentes sililantes para a obtenção de novos híbridos, que podem ser obtidos de forma homogênea ou heterogênea, ver figura 1.7.

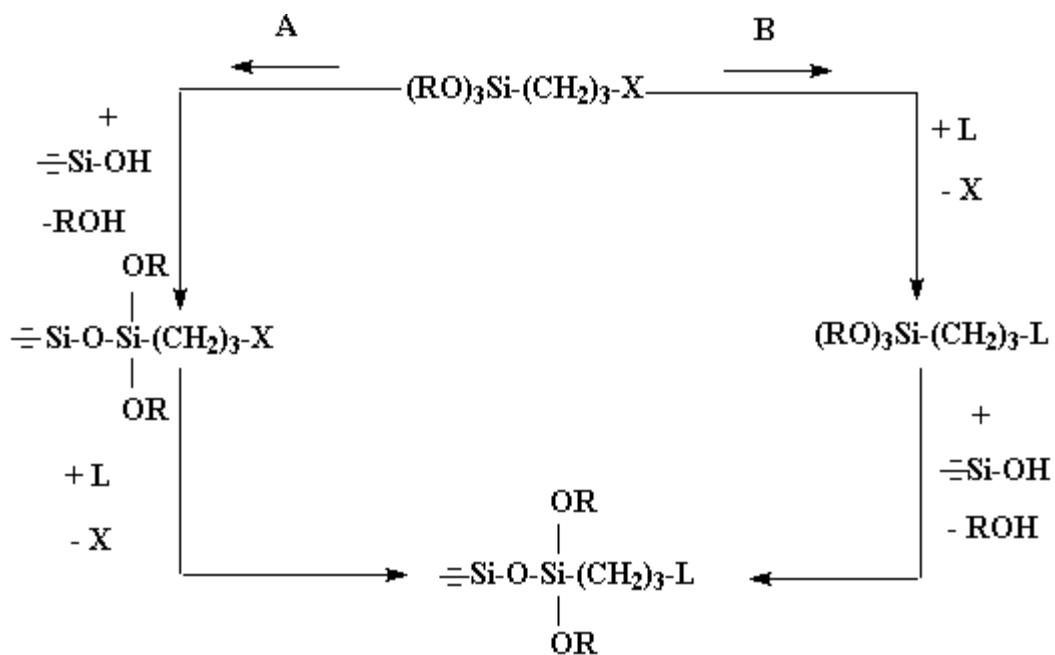


Figura 1.7 - Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada (A) heterogênea e (B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.

Na literatura, um grande número de matrizes contendo grupos nitrogênio tem sido amplamente utilizado na adsorção de metais pesados em solução aquosa e não-aquosa, cujo mecanismo interativo está associado à formação de complexos metálicos envolvendo o nitrogênio

atuando como centro básico e o cátion metálico que age como ácido (AIROLDI,2008). Esses processos podem então ser tratados como uma reação do tipo ácido-base em que a dureza dos centros ativos envolvidos é determinante na eficiência e seletividade da adsorção.

2.4 Argilominerais como adsorventes para poluentes.

Devido à ocorrência generalizada e onipresente de argilas em solos e sedimentos, não é surpreendente que as argilas há muito tempo sejam utilizados para o controle de materiais tóxicos, embora em pequena escala ou apenas localmente. Como exemplo, a "terra Lemnian", conhecida só pela sua localização, foi utilizada medicinalmente na antiga Grécia e na Turquia para reverter os efeitos de venenos de picadas de serpentes e na cura de feridas (ROBERTSON, 1986). Da mesma forma, ao longo do Nilo sudanês aldeões utilizavam uma argila, recentemente identificada como a bentonita, para purificar a água turva do rio. Como uma consequência, estas pessoas sofriam menos distúrbios gastrointestinais do que comunidades vizinhas.

Os experimentos demonstraram que vírus (LUND e NISSEN, 1986), parasitas (OLSEN, 1987) e vários tipos de bactérias (MADSEN e SCHLUNDT, 1989) são removidos da água através, da adição de argila, que provavelmente atuam tanto como adsorvente quanto como floculante.

A inegável utilidade das argilas no controle da poluição e proteção do meio ambiente surge a partir de muitas das mesmas características que as tornaram tão úteis industrialmente. Um estudo publicado por GRIM (1962) a mais de quatro décadas já apontava a utilização das argilas no controle de diversos poluentes, como por exemplo, a aplicação desses materiais na eliminação de resíduos radioativos, adsorventes, e na clarificação da água. Entretanto, as principais utilizações identificadas para as argilas até hoje são na cerâmica e no processo de refinação do petróleo.

As propriedades peculiares das argilas como a capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, mecânica e a elevada área superficial aliada ao seu baixo custo, as tornam materiais importantes para controle de poluição. A capacidade de adsorção as torna mais adequadas a aplicações mais específicas. Estas incluem a utilização na liberação controlada de pesticidas (CASAL,2001), gestão dos resíduos nucleares (BERGAYA,2006) e no auxílio na liberação controlada de drogas (DEPAN, 2009).

As argilas são eficazes para o controle de cátions em solução, embora, a eficácia da sua capacidade de troca iônica seja ditada pelo equilíbrio entre os íons em solução e os sítios de troca. No entanto, argilas são mais úteis para o controle de poluentes quando o mecanismo de captação catiônica se estende para além da troca catiônica. Isto é particularmente o caso dos íons de metais pesados, em que a discussão está centrada na sequência.

TILLER (1996) concluiu que os argilominerais têm uma maior afinidade com íons de metais pesados do que para os cátions alcalinos e alcalinos terrosos. Adsorção de íons de metais pesados por argilas é um processo complexo, refletindo a sua forte tendência para formar ligações covalentes (JACKSON, 1998). A extensão da adsorção não é simplesmente uma função da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais, este é um processo bastante complexo, pois envolve uma grande variedade de processos de captação de íons, incluindo: i) complexação na superfície que pode ser tanto direta ou indireta; ii) a simples troca iônica; iii) precipitação na superfície (BERGAYA, 2006). Alguns tipos comuns de complexação de íon na interface sólido-solução são ilustrados na figura 1.8

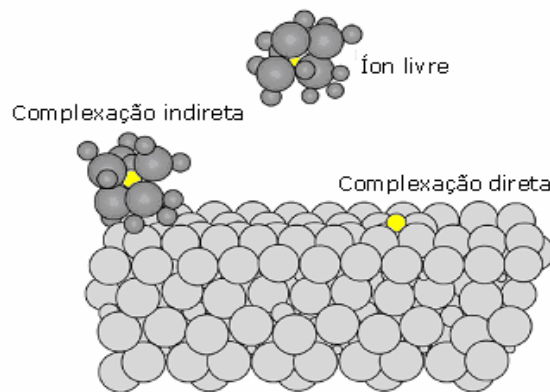


Figura 1.8 – Ilustração da complexação indireta e direta e a difusão do íon livre em relação ao aluminossilicato lamelar, BERGAYA, 2006.

A complexação na superfície constitui uma adsorção e ocorre em sítios das extremidades do sólido. Esse processo envolve a formação de vínculos diretos entre os cátions metálicos e os grupos OH e os átomos O da superfície, que possuem força intermediária entre a força das ligações iônicas e covalentes (MCBRIDE, 1991; SWIFT e MCLAREN, 1991; JACKSON, 1998; WU *et al.*, 1999). A adsorção de íons de metais pesados pode ocorrer em diferentes sítios sobre a estrutura do aluminossilicato (INSKEEP e BAHAM, 1983), e os sítios envolvidos podem variar para cada metal pesado. Para cada um dos íons metálicos, o local preferencial depende, em diferentes formas e com intensidades diferentes, e com diversos fatores como: força iônica, pH, e os ânions que estão presentes na solução.

Os hidróxidos metálicos formam precipitados especialmente sobre superfícies minerais quando as concentrações dos íons de metais pesados são mais elevados ou com pH próximo a neutro ou alcalino (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008 ; JACKSON, 1998). TILLER (1996) salienta, no entanto, que é difícil explicar os resultados de interação sólido-solução em termos de precipitação. De acordo com MCBRIDE (1991), muitos das chamados isoterma de adsorção combinam os efeitos da quimissorção, precipitação, com a nucleação de hidróxidos metálicos na superfície, enquanto SCHEIDEGGER e SPARKS (1996) sugeriram que

existe uma continuidade entre a superfície de complexação (entendida como adsorção) com a precipitação na superfície.

Geralmente, o pH elevado favorece a adsorção por meio da produção de hidroxicações (BHATTACHARYYA E GUPTA,2008; JACKSON, 1998). Por exemplo, o chumbo é retido fortemente por argilas, desde que o pH seja alto o suficiente para garantir que ocorra precipitação do chumbo (YONG *et al.* 1990), embora no caso do mercúrio, um aumento da captação ocorre com a diminuição do pH (FARRAH E PICKERING, 1978). Altos valores de pH também podem resultar em uma maior especificidade do argilomineral para íons de metais pesados, em relação aos íons dos alcalinos terrosos, provavelmente devido à maior tendência dos íons de metais pesados para hidrólise (MCBRIDE, 1991).

A aparente afinidade dos argilominerais com a solução pode variar com a concentração dos íons de metais pesados. Por exemplo, a illita é mais eficaz em altas concentrações de Cu^{2+} do que a montmorilonita, mas a ordem se inverte em baixas concentrações (SWIFT E MCLAREN, 1991). Para uma única montmorilonita, a seletividade também pode variar de acordo com a saturação do cátion.

Apesar de poucos estudos tratarem a dessorção de íons de metais pesados a partir de argilas, a facilidade de dessorção na troca de íons de metais pesados, após a sua adsorção pelas argilas é tão importante como a sua capacidade de adsorção ou absorção. Os gestores de recursos naturais e depósitos de resíduos normalmente exigem materiais que detêm os íons metálicos contra a dessorção e de forma tão eficaz quanto for possível.

A capacidade das argilas para atrair e manter os íons de metais pesados pode ser reforçada através de modificações. CREMERS *et al.* (1979) relata um processo pelo qual a adição de poliaminas a um argilomineral reforça a remoção de cátions de metais pesados em solução. Do mesmo modo, bentonitas organicamente modificados com dimetil dioctadecilamonio (DMDOA) eleva consideravelmente a remoção dos íons de metais pesados em solução aquosa (LAGALY, 1995). A quantidade de

íons zinco adsorvida por DMDOA-bentonita praticamente triplica, na presença de dietil fenol e acetona (STOCKMEYER E KRUSE, 1991). Chumbo e clorobenzeno são absorvidos simultaneamente por uma bentonita modificada com hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) (LEE *et al.*, 2002). CHURCHMAN (2002) verificou que o aquecimento da bentonita após absorção de cátions de metais pesados, diminui a sua facilidade de dessorção.

A modificação de esmectitas por intercalação de hidroxicações e pilarização pode elevar significativamente a absorção de determinados íons metálicos (GUERRA,2008). COOPER *et al.* (2002) observaram que uma montmorilonita que sofreu intercalação com polihidroxo de ferro ou polihidroxo ferro/alumínio têm maiores afinidades para Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} do que o correspondente com compostos polihidroxo alumínio.

A modificação por ativação ácida também se mostra como alternativa para aumentar a capacidade de adsorção das argilas. VENGRIS *et al.*(2001) relata um estudo onde um aluminossilicato 2:1 é tratada com HCl concentrado e o produto é neutralizado com NaOH. Este último passo resulta na re-adsorção de Al, Fe e Mg sobre a argila ativada, o que dá um material com uma elevada capacidade de adsorção Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em água.

Em resumo, podemos dizer que as leis que regulam a adsorção e liberação seletiva de íons de metais pesados por argilas e argilominerais são tão numerosas e diversificadas que provavelmente não podem ser reduzidas a uma fórmula preditiva universalmente aplicável (SWIFT E MCLAREN, 1991). Além disso, a operação de fatores como a variabilidade inerente de minerais naturais, a influência de revestimentos de superfície, a variedade de sítios de ligação na superfície, e a variabilidade das condições ambientais, justificam as contradições entre os resultados experimentais de diferentes pesquisadores (BERGAYA, 2006; JACKSON, 1998).

Capítulo III

Procedimento Experimental

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

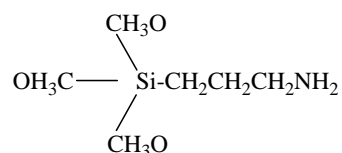
3.1 Reagentes

As amostras de vermiculita natural foram provenientes da região de Santa Luzia, PB, cuja composição química e caracterização foram determinadas por técnica espectroscópica. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

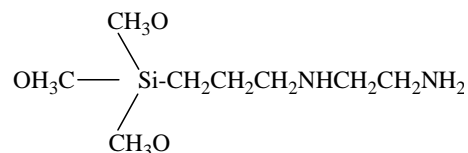
- ✓ Reagentes utilizados na reação de silanização

Foram utilizados nas sínteses das matrizes modificadas os seguintes agentes sililantes todos sem purificação prévia:

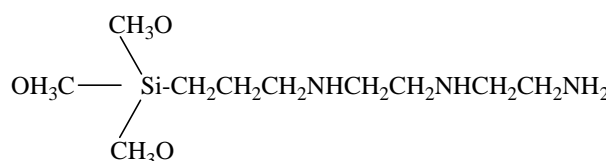
1. 3-aminopropiltrimetoxissilano (N)



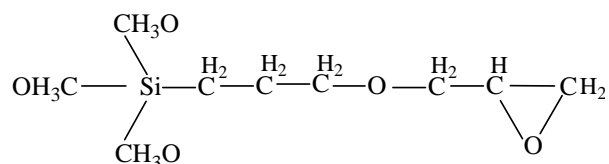
2. 3-propiletlenodiaminotrimetoxissilano (NN)



3. 3-propildietilenotriaminotrimetoxissilano (NNN)

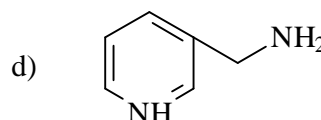
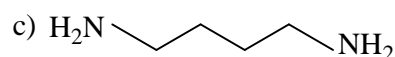
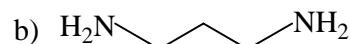
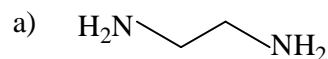


4. 3- glicidóxiopropiltrimetoxissilano (GPTS).



Reações subsequentes com a vermiculita modificada com o agente sililante GPTS foram realizadas com as diaminas abaixo: a) etildiamina

(Aldrich); b) 1,3-propanodiamina (Aldrich); c) 1,4-butanodiamina (Aldrich), d) 2-aminometilpiridina (Aldrich).



Como solvente para as reações de modificação, com purificação prévia, foi utilizado o seguinte:

-xileno P.A (MERCK).

O gás utilizado no processo de silanização:

-nitrogênio (White Martins)

Para a lavagem dos materiais modificados foi utilizado os seguintes reagentes com purificação prévia:

-álcool etílico (CHEMCO); acetona (CHEMCO); água desionizada.

✓ Outros reagentes

- Ácido nítrico P. A (MERCK); peróxido de hidrogênio P.A (MERCK); cloreto de sódio P.A (CARLOS ERBA); nitrato de cobre(MERCK); nitrato de níquel (MERCK); ácido acético(MERCK); acetato de sódio (MERCK); tris(hidróximetil)aminometano (MERCK);

3.2 Purificação de solventes e reagentes

Acetona e etanol (CHEMCO) foram tratados com óxido de cálcio calcinado a 1173 K por 12 h, e em seguida, os mesmos foram refluxados, destilados e armazenados em frascos apropriados.

Para purificação de xileno (MERCK) método semelhante foi usado acrescentando-se o tratamento com sódio metálico por uma hora antes de

ser refluxado e destilado. O xileno purificado foi conservado em vidro escuro.

3.3 Obtenção das matrizes a partir da vermiculita

3.3.1 Eliminação da matéria orgânica

A argila em seu estado natural pode conter material orgânico, madeira, material em decomposição e outros em grandes quantidades, o que não interessa, já que esse material poderia vir a interferir em reações futuras as quais a argila será submetida. A matéria orgânica pode ainda produzir alargamento dos picos na análise por difração de raio X. A matéria orgânica pode ser removida quimicamente utilizando um agente oxidante.

Inicialmente 200 g da argila foram lavados com água e em seguida secos por dois dias à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionada a esta argila sob agitação, uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético pH 5,0. Mantendo-se a agitação, aqueceu-se à solução a temperatura de aproximadamente 313 K. Foram então adicionados 120 cm⁻³ de peróxido de oxigênio 100 volumes, e manteve-se as condições por três dias. Passado-se esse tempo a mistura foi centrifugada e lavada por três vezes com água desionizada.

3.3.2 Argila monoiônica.

A argila obtida anteriormente foi posta em uma solução de NaCl 1 mol dm⁻³, durante 72 horas sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi repetido por duas vezes.

Finalmente a argila foi lavada com água desionizada e seca a vácuo em temperatura ambiente.

3.3.3 Ativação ácida da vermiculita

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra de argila obtida anteriormente; Adicionou-se 10 cm⁻³ de solução de HNO₃ a 1,0 mol dm⁻³, 2,0 mol dm⁻³, 3,0 mol dm⁻³ e 4,0 mol dm⁻³ por grama da argila limpa, mantida sob agitação a 368 K durante 4,0 h. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi lavado exaustivamente com água desionizada .

Os sólidos obtidos foram denominados por Ver para vermiculita sódica e Vac para vermiculita tratada com ácido que será seguido por um número que indica a concentração do ácido utilizado no tratamento (1, 2, 3 e 4 mol dm⁻³), a procedimento de obtenção das matrizes inorgânicas está resumido na figura 3.1.

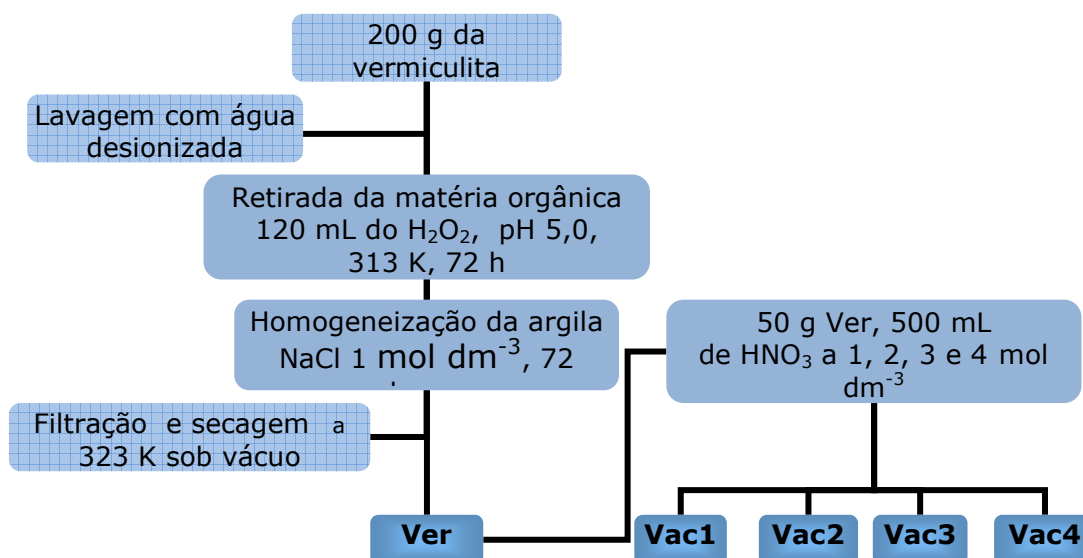


Figura 3.1. Resumo da metodologia utilizada na obtenção das matrizes inorgânicas.

3.4 Obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos.

3.4.1 Rota de síntese das argilas ativadas modificadas com agentes sililantes nitrogenados.

As condições de síntese utilizadas para silanização da série de vermiculitas ativadas com ácido (Vac 1, Vac 2 e Vac 3) e a vermiculita original (Ver), empregaram 72 horas de reação, utilizando 5 mL agentes sililantes aminopropiltriétoxisilano (N), propilietilenodiamino- (NN) ou propildietilenotriaminotrimetoxissilano (NNN) em 150 cm³ de xileno para cada 3 g destes suportes a 393 K sob vácuo, em um balão de vidro redondo de três bocas com capacidade de 500 cm³, conectado a um condensador de refluxo, a um toper conectado ao cilindro de N₂ e na terceira boca a conexão com o agitador mecânico. A suspensão foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio em 393 K por 72 h (observe a figura 3.2). Depois de fria, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com etanol e seco sob vácuo por 48 h a 393 K.

Para efeito de comparação foi realizada uma reação controle com a vermiculita pura (Ver) nas mesmas condições. Os sólidos obtidos foram denominados VN, VNN ou VNNN (V = Ver, Vac1, Vac2 ou Vac3).

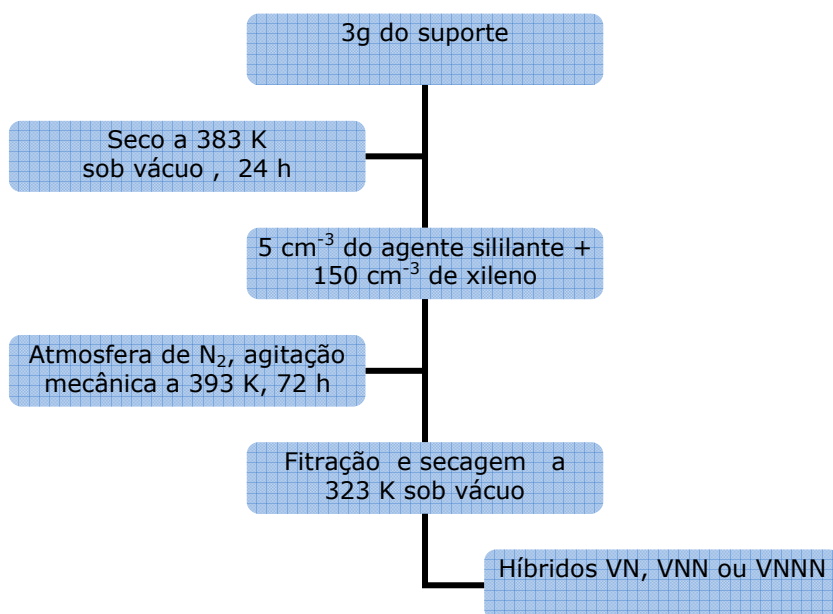


Figura 3.2. Metodologia utilizada na reação da modificação com os agentes sililantes nitrogenados de cadeia crescente.

3.4.2 Rota de síntese das argilas ativadas modificadas com o agente sililante GPTS.

Foi utilizado o mesmo aparato para a reação da vermiculita com o agente 3- glicidoxipropiltrimetoxisilano, GPTS. As condições estão ilustradas na figura 3.3.

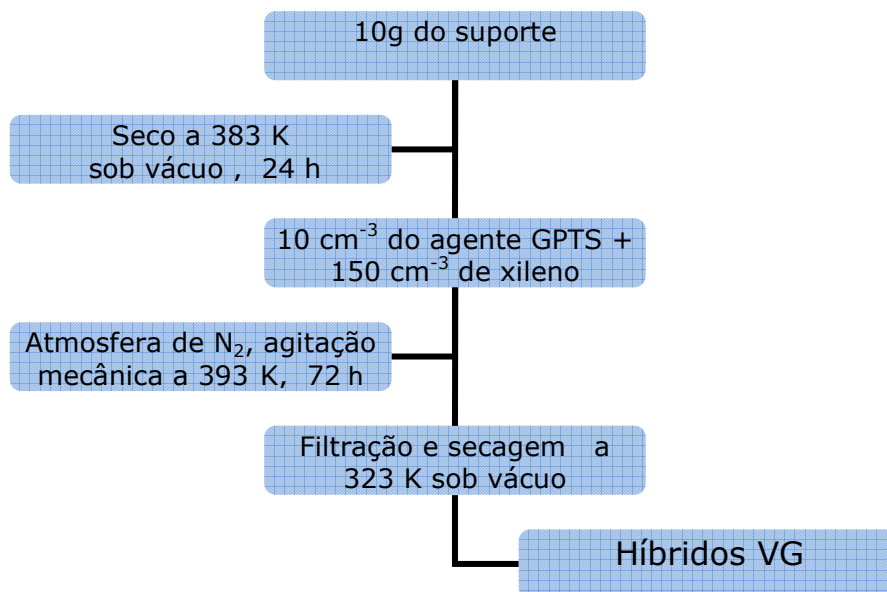


Figura 3.3 - Metodologia utilizada na reação da modificação com os agentes sililante GPTS.

Os produtos obtidos após os processos de lavagem e secagem foram denominados VG, (V = Ver, Vac1, Vac2, ou Vac3).

Em uma etapa seguinte, 3,0 g de Vac3G foram suspensos em 80 cm⁻³ de xileno seco e a esta suspensão foram adicionados as diaminas, e mantida sob refluxo por 72 h. O sólido foi filtrado e lavado com metanol e posteriormente seco sob vácuo a 323 K durante 24 h. A quantidade de diamina adicionada ao sistema foi três vezes superior à quantidade de grupos epóxidos imobilizado no sólido. As diversas matrizes obtidas foram denominadas Vac3Get, Vac3prop, Vac3but e Vac3pip para os sólidos contendo os grupos epóxido imobilizados, com etil, propil, butildiamina e 2-aminometilpiridina, respectivamente.

3.5 Ensaio de adsorção de cobre e níquel nos híbridos

A obtenção das isotermas de adsorção a vários pH foi feita pelo método da batelada em que amostras de aproximadamente 50 mg do sólido foram suspensas em 10,0 cm⁻³ de uma solução aquosa de nitrato de cobre 0,02 mol dm⁻³ e 10,0 cm⁻³ da solução tampão. Foram utilizados quatro tampões: KCl/HCl pH 4,0 ; THAM/HCl pH 7,00 e 8,00. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K por tempo pré-estabelecido. A obtenção das isotermas de adsorção foram obtidas pelo método de batelada em que amostras de aproximadamente 50 mg do sólido foram suspensas em 20,0 cm⁻³ de uma solução aquosa de nitrato de cobre e níquel de 0,001 a 0,01 mol dm⁻³. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K. Em seguida, as suspensões foram filtradas e alíquotas dos sobrenadantes foram removidas e diluídas. Por sua vez, as quantidades de metais remanescentes foram quantificadas por absorção atômica. Assim, foi possível determinar a quantidade de material adsorvido (Nf) por grama de vermiculita modificada pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial (Ni) e após o equilíbrio (Ns) pela equação: $N_f = (N_i - N_s)/m$.

3.6 Caracterizações

3.6.1 Análise elementar

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

3.6.2 Determinações espectroscópicas

i. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, IV

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Bomem, Serie MB, com transformada de Forrier, TF, com resolução de 4 cm^{-1} pelo método da pastilha de brometo de potássio com 1% em massa da amostra. O número de varreduras foi 30...

ii. Ressonância magnética nuclear, RMN.

A ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ^{13}C , ^{29}Si e ^{27}Al foram obtidas com rotação no ângulo mágico (MAS), em um espectrômetro AC 300/P Bruker operando a 100.62 MHz para o ^{13}C com tempo de contato de 2ms e tempo de aquisição de 5s e 79.49 MHz, para o ^{29}Si com tempo de aquisição 5s , tempo de contato 4ms e com largura de pulso de 90° , para o ^{27}Al com tempo de aquisição 1s, tempo de contato 1ms e com faixa de 120 a -120 ppm.

3.6.3 Difração de Raio-X, DRX.

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30KV e uma corrente elétrica de 20mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 1,7 a 40 graus. A radiação utilizada foi a $K\alpha\text{Cu}$. Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

Estas medidas foram importantes para identificar a cristalinidade, e se houve possíveis intercalações no material.

3.6.3.1 Cristalinidade Relativa

A cristalinidade relativa (CR) dos diversos materiais obtidos para um mesmo sistema foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração. A evolução da cristalinidade relativa dos sólidos ativados e organicamente modificados foi obtida considerando 100 % cristalina, a amostra com maior intensidade de pico (0 0 2) - I_{100} , e 0 % a amostra com menor intensidade de pico (I_0):

$$CR(\%) = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \quad (1)$$

3.6.3.2 Tamanho de Cristalito

O tamanho de cristalito foi determinado a partir do pico de difração do plano (002) da vermiculita, utilizando-se o quartzo como padrão externo e a equação de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde: t é o tamanho de cristalito; λ é o comprimento de onda (K α Cu), θ o ângulo de difração e β a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, onde se considera:

$$\beta = \sqrt{(B_{obs}^2 - b^2)} \quad (3)$$

B_{obs} é a largura a meia altura (FWHM) relacionada à amostra e b a FWHM do padrão de quartzo.

Os valores da largura a meia altura são dados importantes por fornecerem informações sobre a organização a longo alcance do material. Quanto menor o valor de FWHM mais organizado será o material. Os valores de FWHM dos materiais modificados foram obtidos através do tratamento dos dados obtidos dos difratogramas de raio - X pelo programa PEAKFIT.

3.6.4 Caracterização textural

Os parâmetros das argilas ativadas foram obtidos de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K (BRUNAUER, 1938), usando um porosímetro Micrometris ASAP 2010, conectando a um microcomputador. Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 333 K e estocadas em dessecadores.

3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio Jeol JSTM-300, as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono por metalização em um instrumento da Plasma Science.

3.6.6 Análise Termogravimétrica.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, a uma razão de aquecimento programada em $0,16 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 298-1180K.

3.6.7 Adsorção de cátions metálicos

A adsorção em solução é um processo que envolve vários fatores tais como: a competitividade entre o soluto e o solvente pela superfície e entre a superfície e o solvente pelo soluto (Adamson,1990). Dentre as várias formas de expressar a isoterma de adsorção de íons metálicos, a que melhor se adequou para os sistemas estudados é o modelo de adsorção de Langmuir, que pode ser aplicado para o caso especial de soluções diluídas. Este modelo considera a superfície composta de sítios

de adsorção, de área δ° , na qual toda espécie adsorvida interage somente com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre as superfícies (Adamson,1990).

Considerando uma aproximação com a condição ideal, obtém-se a expressão para a adsorção em solução diluída, equivalente ao sistema de adsorção gás-sólido de Langmuir (equação 4).

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad (4)$$

Quando se constrói um gráfico de C_s/N_f em função de C_s . O coeficiente angular (α) é igual a $1/N_s$ e o coeficiente linear (β) é $1/N_s \cdot b$, onde b é uma medida da intensidade de adsorção, uma vez que está diretamente relacionada com K , e N_s é a quantidade máxima de soluto (cátions) adsorvido por massa de adsorvente. Assim, os valores de N_s e b podem ser obtidos a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente, da forma de linearizada da isotermas de adsorção, considerando C_s/N_f em função dos valores de C_s . A constante b depende apenas das propriedades do solvente como densidade (d) e massa molar (M), e a constante de equilíbrio (K) do processo pode ser obtido pela expressão 5.

$$K = d \cdot b / M \quad (5)$$

No caso estudado, onde o solvente utilizado é a água, podemos descrever a Equação 5 como:

$$K = 1000b/18 \quad (6)$$

A energia livres de Gibbs, ΔG^0 , foi calculada pela equação $\Delta G^0 = -RT \ln K$ onde, T é temperatura absoluta e R é a constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Capítulo IV

Resultados e discussão

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo geral deste trabalho se constitui em estudar a influência da ativação ácida na obtenção de híbridos inorgânico - orgânicos. Neste capítulo constam os resultados e discussões deste estudo, que foram divididos em quatro partes: 1) análise das matrizes obtidas a partir do tratamento ácido; 2) análise dos híbridos obtidos a partir da reação dos agentes sililantes nitrogenados de cadeia crescente com as matrizes ativadas; 3) obtenção e exploração da reatividade dos híbridos obtidos a partir da reação do agente sililante GPTS com a série de matrizes; 4) a quarta e última parte deste capítulo se constitui de um ensaio de adsorção do Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa com alguns híbridos aqui reportados.

4.1 Resultados e discussões das argilas ativadas

4.1.1 Análise química.

A análise química, geralmente, é realizada segundo o método clássico que, apesar de demorado, permite a obtenção de resultados bastante precisos. Nos últimos tempos, com o desenvolvimento de técnicas modernas, a análise de argilas tem sido realizada utilizando-se métodos complexiométricos e instrumentais. As determinações usuais são: perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O . Nesse procedimento analítico foi utilizada a vermiculita natural, cujo resultados da análise química são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análise química da vermiculita natural

Constituintes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O
Percentuais	44,62	9,18	5,46	0,78	0,11	20,44	0,48

A perda ao fogo (aquecimento a 1276 K) de 18,93% deve-se, principalmente, à água intercalada de coordenação e à decomposição dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como

Al(OH)₃, Fe(OH)₃. Além destes, compostos como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação.

A ativação dos sólidos pelo tratamento ácido foi acompanhada pela análise química dos seus principais constituintes, listados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análise química da vermiculita natural e dos sólidos ativados

Constituintes	SiO₂(%)	Al₂O₃(%)	Fe₂O₃(%)	MgO(%)
Ver	44,62	9,18	5,46	20,44
Vac1	47,60	7,54	5,29	13,82
Vac2	55,80	5,01	4,04	6,94
Vac3	58,80	0,88	1,37	0,95
Vac4	61,30	0,62	0,79	0,92

Os dados da análise química demonstram que, à medida que se eleva concentração do ácido, a lixiviação dos metais se torna mais acentuada, havendo apenas a preservação do silício no esqueleto inorgânico.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Todos os suportes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Estes espectros foram importantes para a investigação das alterações no esqueleto inorgânico após o tratamento ácido. Na figura 4.1, tem-se os espectros dos suportes Ver, Vac1, Vac2, Vac3 e Vac4.

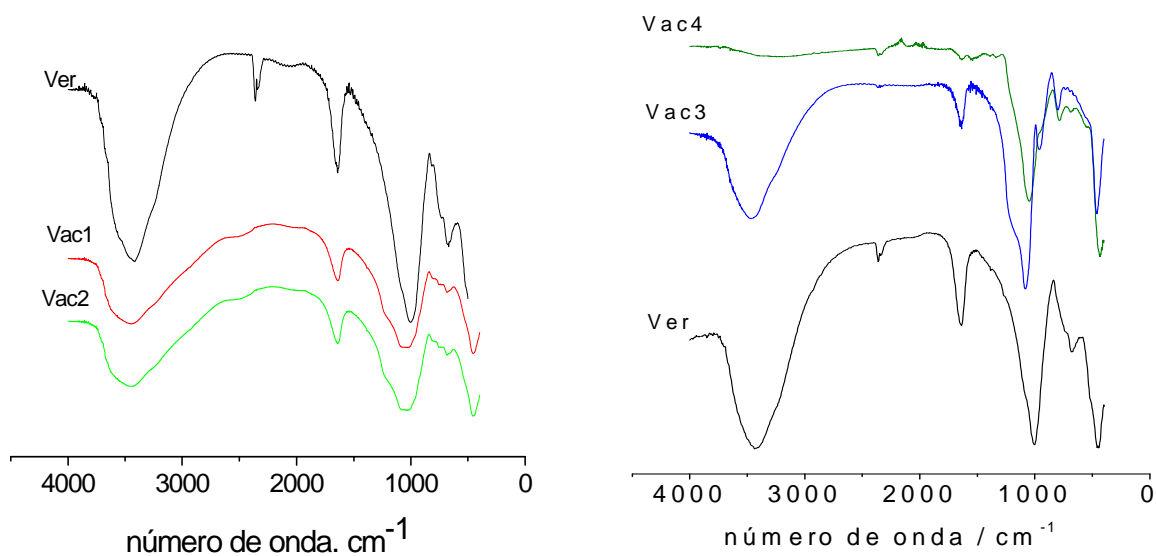


Figura 4.1 - Espectros na região do IV da vermiculita pura e a série sólidos ativados.

Em uma primeira observação a figura 4.1 percebe-se uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. A banda larga na região de 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH presente na superfície dos suportes, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e encontradas na região interlamelar. Outra banda em 1640 cm^{-1} , comum nos espectros, com maior ou menor intensidade, é característica da deformação angular da ligação O-H da água. Invariavelmente observa-se uma acentuada diminuição na intensidade das vibrações de deformação Al-OH em 814 cm^{-1} confirmando a lixiviação do Al pelo tratamento ácido. A banda intensa, atribuída à frequência da ligação Si-O e ao estiramento assimétrico Si-O-Si (NAKAMOTO, 1986; SILVERSTEIN 1990) é observado em aproximadamente 1000 cm^{-1} . A vibração do grupo $[\nu(\text{Si}_2\text{O}_5)]$ foi atribuída em 550 cm^{-1} (SCOTT, 2004; SILVERSTEIN,1990).

No espectro referente ao sólido Vac3 é observado o surgimento de um novo estiramento em 963 cm^{-1} , característico dos grupos silanóis ($\nu - \text{Si-OH}$), este sinal é observado em sílicas e argilas ativadas pelo

tratamento ácido onde estes grupos existem em abundância (TYAGI, 2006; TEMUJIN, 2003). Em contraste tem-se para o sólido Vac4 uma acentuada perda na intensidade da banda larga em 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH presente na superfície dos suportes. Temos ainda para o sólido Vac3 e Vac4, o surgimento de uma nova banda próxima 800 cm^{-1} característica de Fe, Al ou Mg octaédricos, que se tornam visíveis nos espectros devido a exposição desses sítios após a lixiviação do alumínio da camada tetraédrica.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al

Os argilominerais lixiviados possuem diversas aplicações. Estas aplicações dependem das características estruturais da superfície nas quais, a concentração e natureza dos grupos silanóis são de grande importância. A espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido permite distinguir os átomos de silício envolvidos em pontes como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 em aproximadamente -110 ppm . Para o aparecimento de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, o sinal atribuído tem denominação das espécies Q^3 , com valores próximos de -100 ppm . Os silanóis geminais encontrados nos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ são denominados de Q^2 em -90 ppm (ver figura 4.2). Através da rotação do ângulo mágico (MAS) ou associado com polarização cruzada (CP/MAS), obtêm-se a proporção relativa destas diferentes vizinhanças do átomo de silício, que caracteriza os silanóis livres, geminais e a presença de siloxanos (LUHMER, 1996).

A presença do alumínio na estrutura da vermiculita desloca os sinais para valores menos negativos, sendo assim, para o espectro da amostra da vermiculita pura seriam esperados três sinais de ressonância próximos a $-92,0$, $-88,0$ e $-83,5\text{ ppm}$, que são atribuídos ao Si cercado por: três silícios; dois Si e um Al; e um Si e dois Al, respectivamente (SANZ e SERRATOSA, 1984). Entretanto, observamos no espectro da vermiculita pura (figura 4.2a) apenas um pico alargado próximo a -88 ppm

características do Si cercado por dois Si e um Al. O alargamento do sinal reflete a concentração relativamente alta de Fe presente nesta amostra (MACKENZIE E SMITH, 2002), impedindo então a visualização dos outros dois picos, mas indicando a presença do alumínio na estrutura. Esses dados corroboram com dados encontrados na literatura (TEMUJIN, 2003).

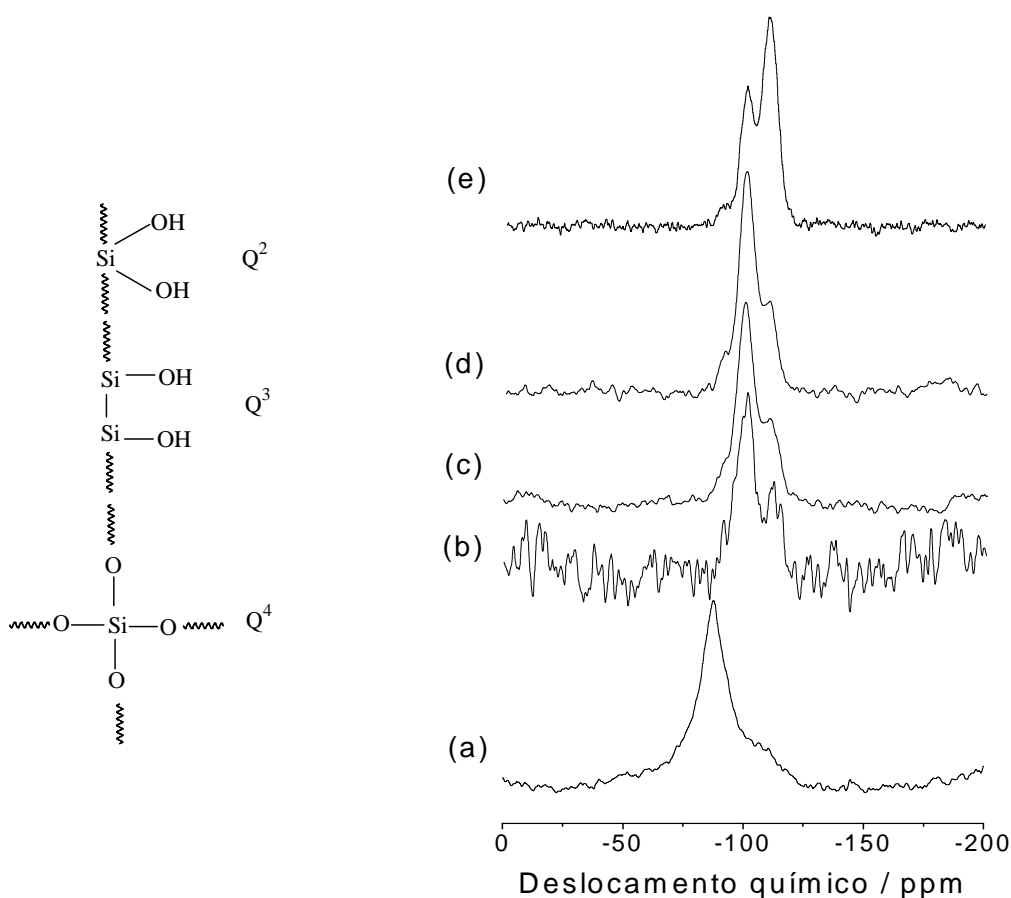


Figura 4.2 - Espectros de RMN de ^{29}Si : a) Ver, b) Vac1, c) Vac2, d) Vac3 e e) Vac4

Em todas as amostras lixiviadas encontramos um sinal em -110 ppm que pode ser nomeado como Q^4 enquanto que, os sinais em -100 ppm correspondem a Q^3 , como na sílica gel. Tomando como base a área dos sinais observamos altas relações de Q^3/Q^4 (tabela 4.3) para as amostras lixiviadas Vac1, Vac2 e Vac3 que sugerem a formação de estruturas lamelares porosas. Estes dados corroboram com os dados encontrados por

TEMUUJIN (2003). Esta relação também foi observada por OKADA *et al.* (1998) e KOSUGE *et al.* (1995) que obtiveram materiais lamelares porosos partindo da lixiviação da antigorita e metacaolinita, e que também mostram um alto valor da relação de Q^3/Q^4 .

Tabela 4.3 - Os dados listados referem-se à área relativa aos sinais Q^3 e Q^4 e a razão Q^3/Q^4 , obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de vermiculita ativada.

Amostras	Área (%)		Q^3/Q^4
	Q^3	Q^4	
Vac1*	61	25	2,47
Vac2	80	20	4,17
Vac3	80	20	4,10
Vac4	34	66	0,53

* Para amostra Vac1 temos 14 % da área referente a presença de Q^2 , para as outras amostras, os valores de Q^2 não foram significativos.

Os espectros de RMN de ^{29}Si referentes aos sólidos Vac1, Vac2 e Vac3 demonstram sempre predominância do sinal Q^3 em relação a Q^4 , ou seja, estas superfícies são ricas em grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$. Por outro lado, o sólido Vac4 apresentou uma inversão destes valores, ou seja, para este sólido o grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$ é superior em relação aos silanóis livres, corroborando com dados da espectroscopia na região do infravermelho já discutidos.

Os espectros de RMN de ^{27}Al da vermiculita e a série de sólidos ativados estão ilustrados na figura 4.3.

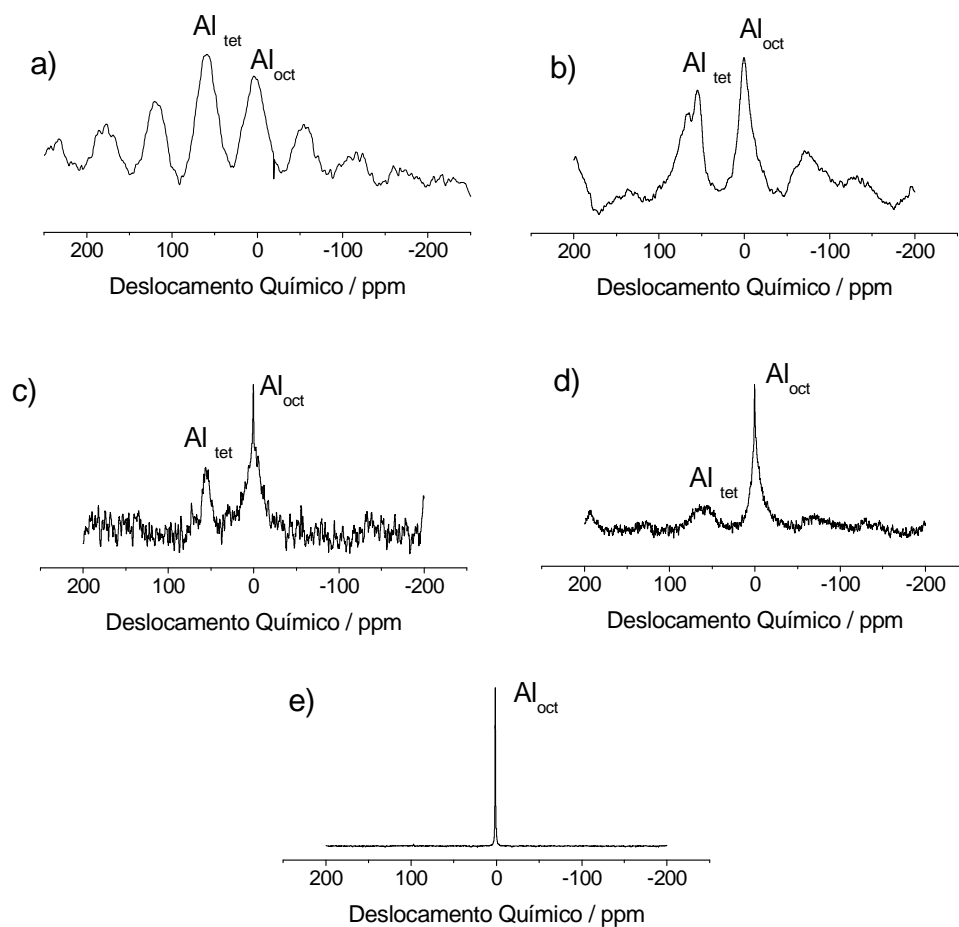


Figura 4.3 - Espectros de RMN de ^{27}Al : a) Ver, b) Vac1, c) Vac2, d) Vac3 e e) Vac4.

Os espectros de RMN de ^{27}Al mostrados na figura 4.3 consistem em dois componentes principais. De acordo com trabalhos anteriores, o pico central próximo a 0,0 ppm é atribuído ao Al octaédrico, Al_{oct} , e o sinal próximo a 60 ppm é característico do Al tetraédrico, Al_{tet} (SANZ e SERRATOSA,1984). Tomando como base a área dos picos (tabela 4.4), observa-se uma predominância dos Al_{tet} para o sólido Ver. A elevada intensidade do sinal referente ao Al_{tet} reflete o alto número de substituições do Si por Al na camada tetraédrica, característico da vermiculita.

Tabela 4.4 - Os dados listados referem-se a área relativa aos sinais Al_{tet} e Al_{oct} e a razão Al_{oct}/Al_{tet} , obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de vermiculita ativada.

Amostras	Área (%)		Al_{oct}/Al_{tet}
	Al_{tet}	Al_{oct}	
Ver	56	44	0,78
Vac1	40	60	1,5
Vac2	33	67	2,03
Vac3	25	75	3
Vac4	-	100	100

Para os sólidos ativados a razão Al_{oct}/Al_{tet} se eleva gradativamente (tabela 4.4), à medida que se aumenta a concentração do ácido utilizado na lixiviação, até observar-se apenas a presença do Al_{oct} para o sólido Vac4, esses dados mostram uma clara preferência pela lixiviação do Al_{tet} , que devido à organização da estrutura 2:1 está mais exposto ao tratamento ácido, sendo totalmente lixiviado da camada tetraédrica no sólido Vac4.

Como o objetivo final deste trabalho é a investigação da reatividade destes suportes com agentes sililantes, sendo esta reatividade diretamente relacionada com a presença de grupos silanóis na superfície, pode-se dizer de antemão, que a ativação destes sólidos foi conseguida com sucesso pelo tratamento ácido, sendo que a concentração limite será próxima a 3mol dm^{-3} . Acima deste valor observou-se a obtenção de sólidos com clara diminuição dos grupos silanóis.

4.1.4 Difractometria de Raios-X

A vermiculita como sendo um material lamelar permite duas possibilidades de reações de modificação as quais envolvem a superfície externa tanto quanto a região interlamelar. Por isso, se tornou fundamental a caracterização dos materiais por difratometria de Raios-X cujos resultados para vermiculita após a purificação estão na figura 4.4. O

primeiro pico representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,25$ equivalente a uma distância interlamelar de 1,41 nm. Este valor corrobora com o fornecido na literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita (MOORE, 1997). A reflexão no plano (060) possibilita a distinção entre minerais dioctaédricos e trioctaédricos, pois a dimensão de b na cela unitária é sensível ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica (MOORE, 1997). Para valores de d (060) entre 1,49 e 1,50 Å a argila é dioctaédrica e para valores de d (060) entre 1,51 e 1,53 Å a argila é trioctaédrica. O valor de d na reflexão do plano (060) para a vermiculita estudada é de 1,486 Å, indicando que a mesma é do tipo dioctaédrica.

Conforme se observa na figura 4.4, os dados de DRX mostram que há alterações significativas na cristalinidade do material, à medida que se aumenta a concentração do ácido utilizado na lixiviação. O material vai perdendo a cristalinidade, tornado-se completamente amorfo a partir do tratamento com ácido a 3 mol dm^{-3} . Esse comportamento é atribuído ao aumento da quantidade de metais lixiviados da estrutura inorgânica e esfoliação das lamelas, que pode ser acompanhada pela diminuição da intensidade do pico referente ao plano (002).

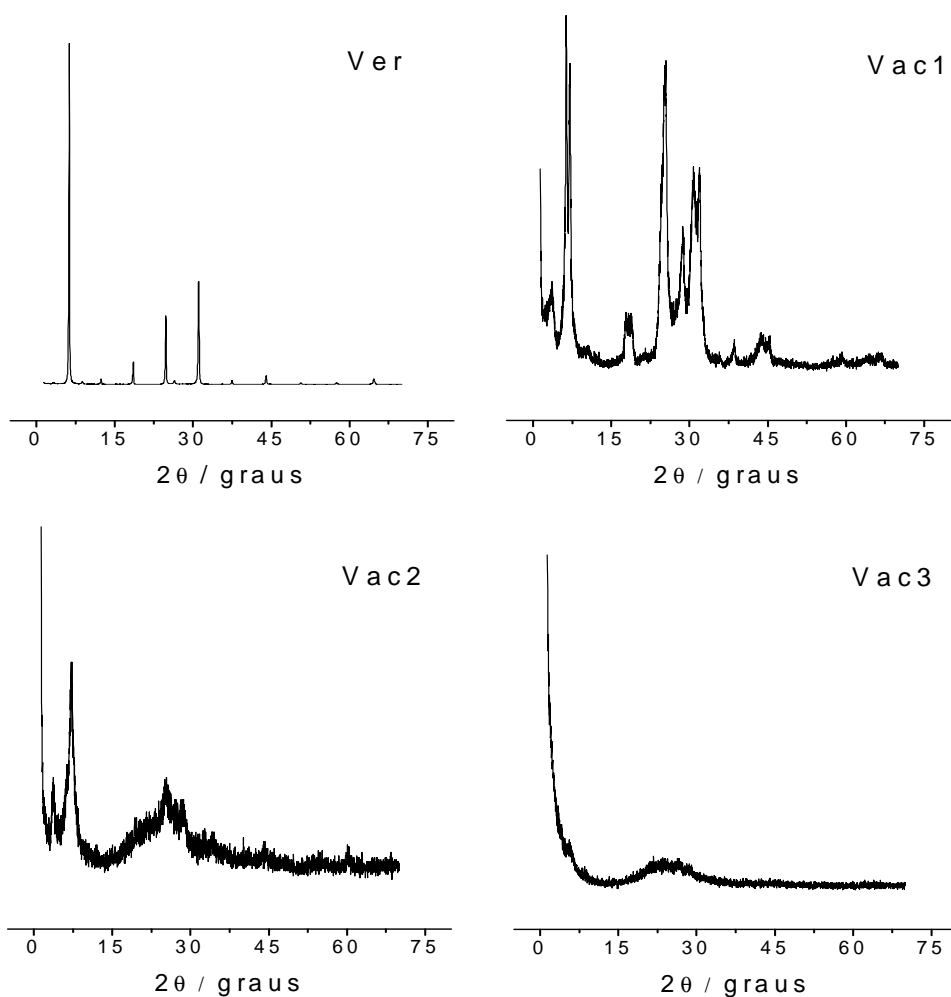


Figura 4.4 - Difratometria de Raios-X da vermiculita original e dos sólidos lixivados.

Os dados de cristalinidade das amostras são mostrados na tabela 4.5. A lixiviação dos metais da estrutura causou uma gradativa diminuição do espaçamento de intercalação (d) devido ao desmoronamento das camadas, levando a uma estrutura semelhante a do talco, que é caracterizada por camadas empilhadas sem água ou cátions de intercalação (POYATO, 2002). Este comportamento é semelhante a resultados obtidos quando a vermiculita é aquecida a temperaturas elevadas (BALEK, 2007).

Tabela 4.5 Dados de cristalinidade para os sólidos Ver, Vac1 e Vac2

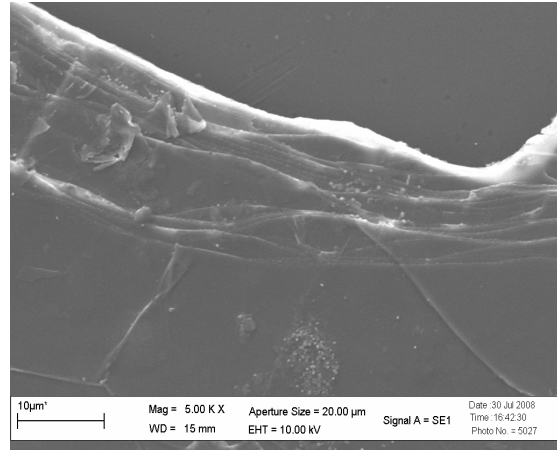
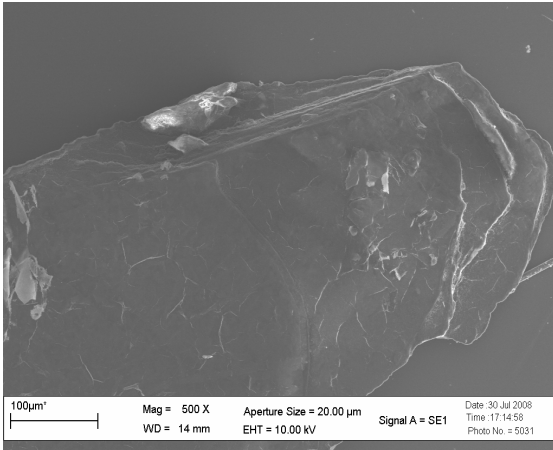
amostra	FWHM (graus)	2 θ (graus)	d (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	CR (%)
Ver	0,21	6,25	1,41	48,26	100,00
Vac1	0,27	6,38	1,38	33,63	0,84
Vac2	1,81	7,08	1,25	4,41	0,00

A lixiviação é acompanhada por uma significativa redução do tamanho de cristalito. Como esperado, os valores de CR diminuem e os de FWHM aumentam consideravelmente à medida que a lixiviação do suporte se torna mais marcante, indicando uma menor organização do material devido a retirada dos metais da estrutura inorgânica pelo tratamento ácido.

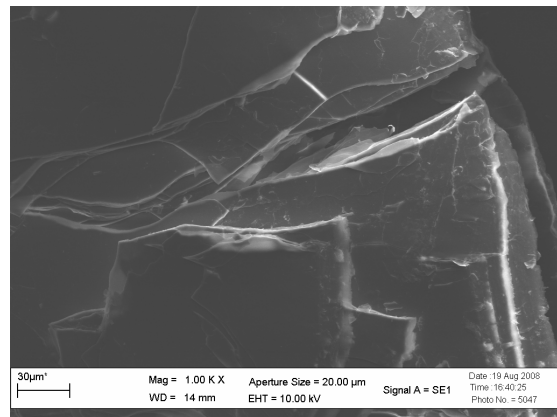
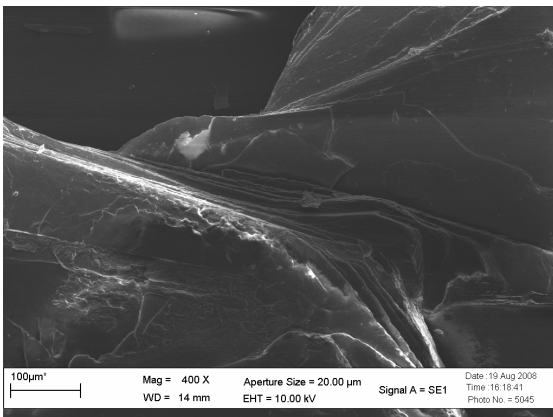
4.1.5 Microscopia de Varredura Eletrônica.

A morfologia das amostras após o tratamento ácido foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Os resultados obtidos estão ilustrados na figura 4.5. Conforme são observados, mesmo após a lixiviação dos metais do suporte, o empilhamento das lamelas se mantém.

Ver



Vac2



Vac3

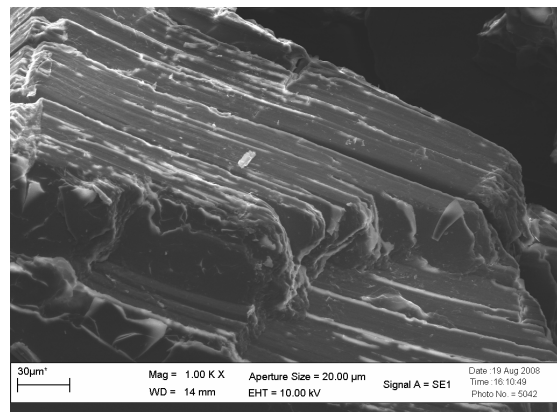
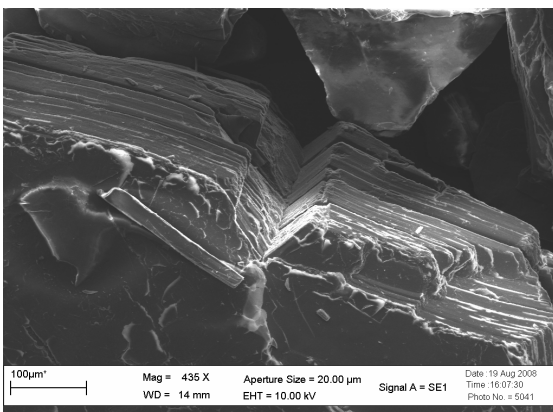


Figura 4.5 – Fotomicrografias dos Sólidos Ver, Vac2 e Vac3

4.1.6 Caracterização Textural.

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K dos sólidos ativados são mostradas na Figura 4.6. De acordo com a classificação da IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) (GEEG,1982), as isotermas se aproximam às isotermas do tipo I características de materiais microporosos.

Observa-se ainda na figura 4.6 que para baixos valores de pressão relativa ($P/P_0 \approx 0,1$) o volume de gás adsorvido não parte do zero. Ocorre um brusco aumento do volume em pequenas pressões relativas, o qual confirma a existência de microporos (diâmetro < 2 nm). Quanto maior a quantidade de microporos maior é o volume de gás adsorvido (GEEG,1982). Deste modo, através da figura 4.6, percebe-se que a quantidade de microporos nos sistemas aumenta com a elevação da lixiviação dos sólidos até o sólido Vac3. Após isso há um decréscimo para o sólido Vac4. O volume máximo de gás adsorvido, também aumenta com a elevação da concentração do ácido utilizado no tratamento. Este volume está relacionado com a capacidade de adsorção máxima do sólido ($P/P_0 \approx 1$), sendo esta, associada diretamente à quantidade total de poros existentes (GEEG,1982).

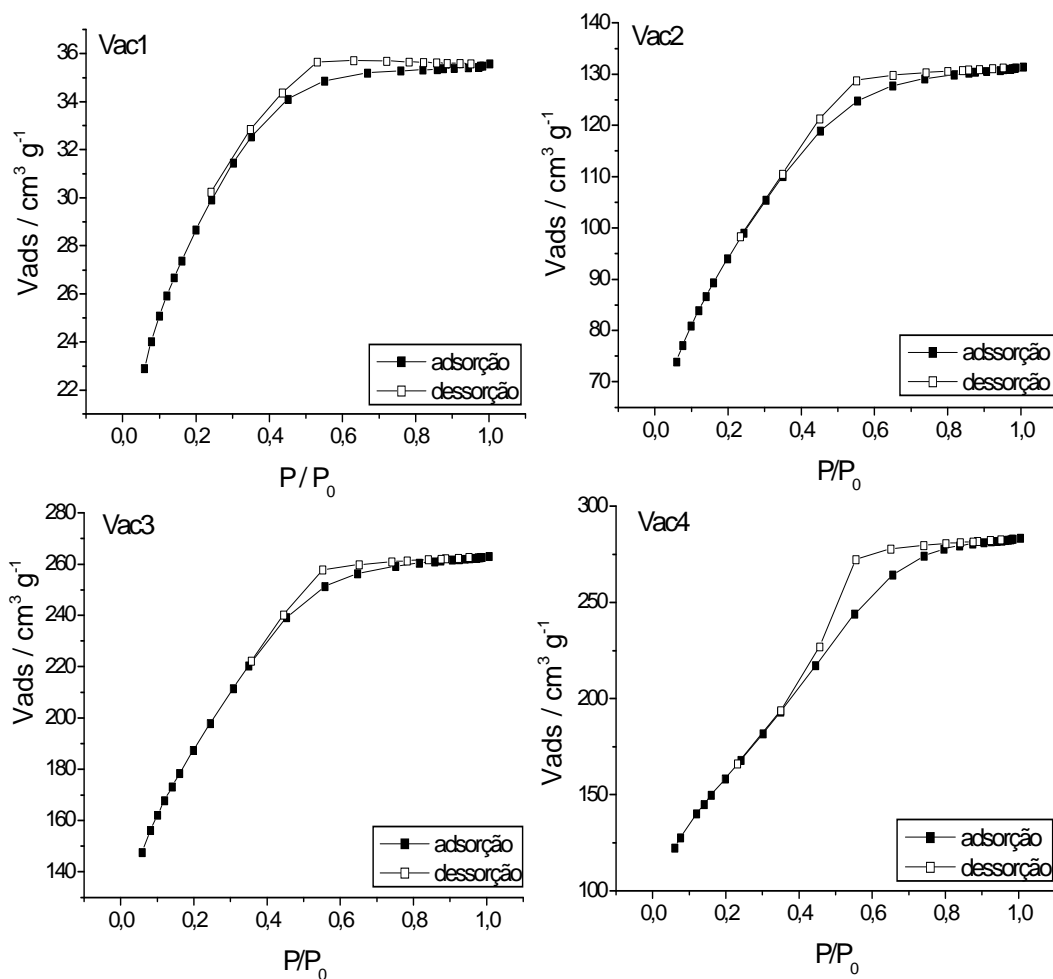


Figura 4.6 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os sólidos obtidos a partir da lixiviação da vermiculita.

Ainda analisando a Figura 4.6 verifica-se a presença mesoporos indicada pelo grande volume adsorvido em pressões relativas acima de 0,2 para todos os sólidos.

A partir das isothermas de adsorção e dessorção de N₂ foram determinadas a área superficial total (S_{BET}) dos suportes utilizando-se o método de BET (BRUNAUER *et al.*, 1938), conforme indicado na tabela 4.6. Os dados de adsorção de N₂ foram tratados de acordo com o método t-plot (DE BOER *et al.*, 1966) obtendo assim os valores estimados para volume microporoso (V_{mic}) e a área externa (S_{ext}) dos suportes (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Propriedades superficiais dos suporte Vac1, Vac2, Vac3 e Vac4.

Suporte	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
		S_{ext}	S_{int}	
Vac1	133	58	75	0.035
Vac2	339	159	179	0.085
Vac3	673	324	349	0.166
Vac4	575	507	67	0.028

O sólido precursor forneceu uma pequena área de $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, comum para materiais cristalinos e não porosos como a vermiculita.

As isotermas de adsorção para sólidos mesoporosos freqüentemente mostram o fechamento da histerese na faixa de 0,4 a 1,0, o que é observado para os suportes Vac2, Vac3 e Vac4. Os mesoporos são formados pela coalizão dos microporos causado pelo aumento da retirada de átomos da estrutura pelo tratamento ácido. Note que para o sólido Vac4 há uma diminuição da S_{BET} e S_{int} causada pela elevada formação de mesoporos que pode ser observada na distribuição do tamanho de poros pelo método BJH, figura 4.7. Temos então, sólidos porosos com a presença de micro e mesoporos, aonde a presença de mesoporos vai gradativamente se tornando dominante para os sólidos, com a elevação da concentração do ácido utilizado no tratamento.

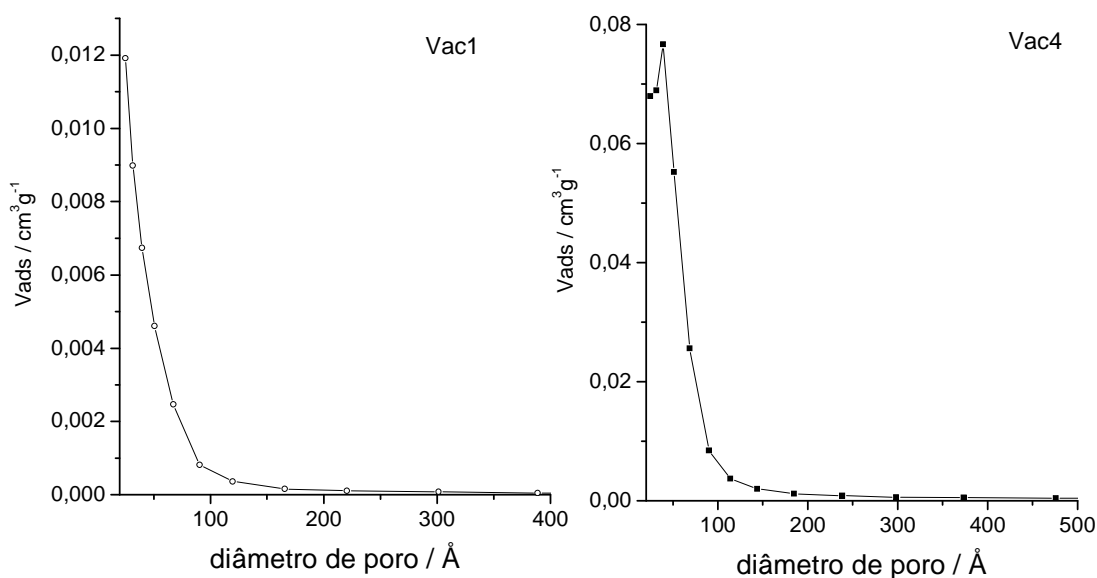


Figura 4.7 – distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os sólidos Vac1 e Vac4

O aumento da lixiviação influenciou e ampliou as propriedades texturais em relação à vermiculita original. Os resultados de RMN, DRX e MEV da vermiculita ativada sugerem que o produto final do tratamento ácido seja um aluminossilicato poroso lamelar que contém microporos formados após a lixiviação dos metais, onde as ligações Si-O-Si formam a estrutura dos poros, fornecendo uma elevada área superficial ao produto final.

4.1.7 Análise Termogravimétrica.

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o intuito de avaliar a influência da lixiviação ácida na estabilidade térmica dos novos materiais. Em todas as curvas termogravimétricas das matrizes inorgânicas (figura 4.8), observa-se uma primeira etapa de massa atribuída à eliminação de moléculas de água que se encontram fisicamente adsorvidas na superfície através de ligações de hidrogênio e da água de coordenação presente no espaço interlamelar, em seguida observa-se uma outra etapa de perda de massa atribuída à condensação

dos grupos silanóis livres, como consequência da liberação de moléculas de água anteriormente adsorvidas e formação de novas ligações siloxano $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, na estrutura final do óxido inorgânico.

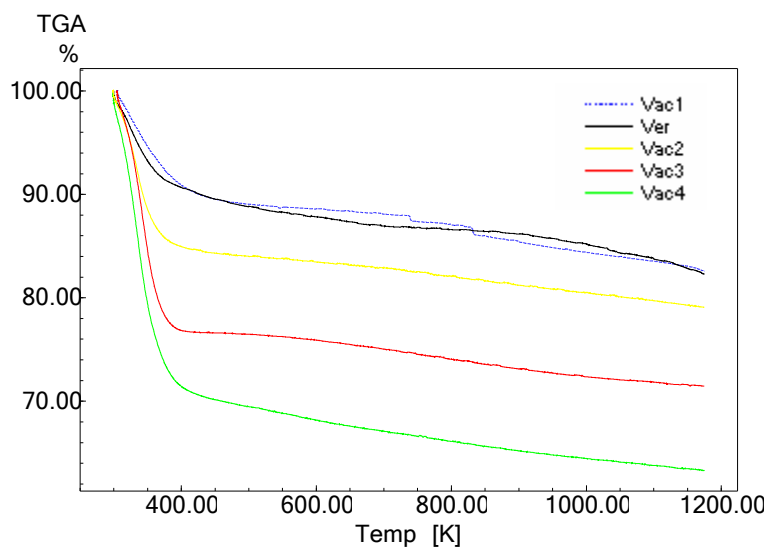


Figura 4.8 - Curvas TG referentes a vermiculita e os sólidos ativados.

A curva TG referente à amostra Vac1 é muito próxima a curva da amostra não tratada, indicando que a lixiviação com a concentração a 1mol dm^{-3} do ácido nítrico, aparentemente, não afeta a estabilidade térmica da amostra. Observa-se na tabela 4.7 que a quantidade de água adsorvida aumentou gradativamente para os sólidos ativados à medida que a lixiviação se torna mais pronunciada, fato que pode estar relacionado a maior quantidade de água adsorvida, provocada pelo aumento da área superficial, e a formação de poros.

Tabela 4.7 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.

amostras	Δm /%	ΔT / K
Ver	9,4	298 – 352
	8,4	352 – 1170
Vac1	10,78	298 – 373
	6,8	373 - 1170
Vac2	12,35	298 – 390
	4,12	390-1170
Vac3	23,32	298-364
	5,45	364-1170
Vac4	28,99	298-360
	8,18	360-1170

4.2 Argilas ativadas modificadas com agentes sililantes nitrogenados.

4.2.1 Análise elementar

A análise elementar das superfícies modificadas, listadas na tabela 4.8, permitiu determinar a quantidade de grupos ancorados nas matrizes inorgânicas e comparar as relações C/N teórica e a obtida experimentalmente.

Tabela 4.8 Análise elementar em percentagens de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) e a relação molar C/N experimental (teórica) dos materiais modificados.

Sólido	C / %	H / %	N / %	Qf/ mmol g ⁻¹	C/N (teo)
VerN	2,29	2,13	0,89	0,64	3,00 (3,00)
VerNN	3,55	2,27	1,65	0,59	2,51 (2,50)
VerNNN	2,15	1,99	1,15	0,28	2,18 (2,33)
Vac1N	3,19	2,32	1,17	0,84	3,16 (3,00)
Vac1NN	9,51	3,14	4,90	1,75	2,26 (2,50)
Vac1NNN	4,91	2,73	2,32	0,55	2,47 (2,33)
Vac2N	4,96	2,01	1,67	1,19	3,47 (3,00)
Vac2NN	7,45	2,20	2,76	0,98	3,15 (2,50)
Vac2NNN	8,27	2,45	3,60	0,86	2,68 (2,33)
Vac3N	7,95	2,14	2,99	2,14	3,10 (3,00)
Vac3NN	10,13	3,19	4,07	1,45	2,91 (2,50)
Vac3NNN	14,07	3,00	6,31	1,50	2,60 (2,33)

Os valores da relação C/N teóricos foram obtidos levando - se em consideração a estrutura química da molécula imobilizada na matriz, como ilustrado na reação da figura 4.9, onde o agente sililante pode estar ancorado de diversas maneiras no esqueleto inorgânico. Nesta forma, a

relação molar teórica C/N em $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ é 3,0; em $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ é C/N de 2,5 ; em $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ com C/N 2,33. Conforme se observa na tabela 4.8 há uma boa concordância entre os valores de C/N teórico e experimental indicando que a molécula imobilizada não sofreu alteração estrutural após a reação de silanização.

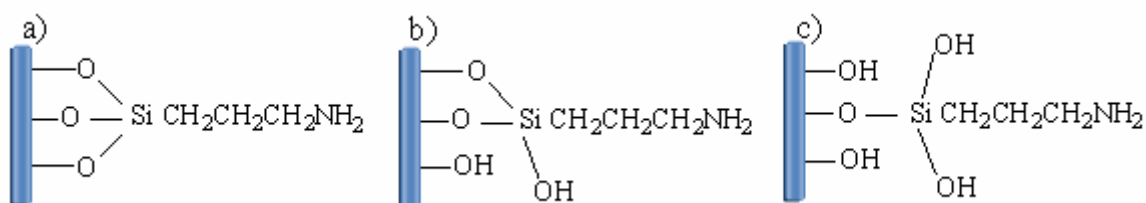


Figura 4.9 - Estrutura sugerida para as modificações químicas: a) ancoramento de forma tridentada; b) ancoramento de forma bidentada e c) de forma monodentada. (A figura considera a hidrólise das metóxilas)

De forma geral, observa-se em todas as séries que o valor de Qf diminui à medida que ocorre o aumento da cadeia carbônica. Este comportamento é atribuído a impedimento estérico. Os sólidos modificados a partir da reação da vermiculita ativada com ácido exibem um número significativamente superior de grupos orgânicos ancorados, chegando a $2,14 \text{ mmol g}^{-1}$ no sólido Vac3N, enquanto que, para a vermiculita original o melhor resultado foi $0,64 \text{ mmol g}^{-1}$ para o sólido VerN. Observa-se também, que o efeito estérico é amenizado gradualmente à medida que a concentração do ácido utilizado no tratamento do sólido se eleva. Este comportamento pode ser atribuído a maior área superficial das argilas ativadas, que chega a $673 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o sólido Vac3 contra $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ da vermiculita original, fazendo com que não apenas a superfície se torne mais reativa devido ao aumento dos grupos OH, como também as moléculas orgânicas se acomodem com maior facilidade na superfície, devido à maior área disponível no suporte.

4.2.2 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros da vermiculita pura e a série de sólidos modificados pelos agentes sililantes nitrogenados estão mostrados na figura 4.10. A princípio, percebe-se uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. Em geral os sinais provenientes do esqueleto inorgânico se mantiveram, entretanto, após a reação de funcionalização com os agentes sililantes, ocorre o aparecimento de novas bandas de pequena intensidade, relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm^{-1} (BARRIO, 2008), resultado do efetivo processo de imobilização das moléculas. Também se percebe que, à medida que há o aumento da quantidade de grupos orgânicos ancorados, ocorre à diminuição da intensidade da banda de estiramento O-H em 3500 cm^{-1} da vermiculita após a imobilização das moléculas, indicando a reação dos agentes sililantes com estes grupos.

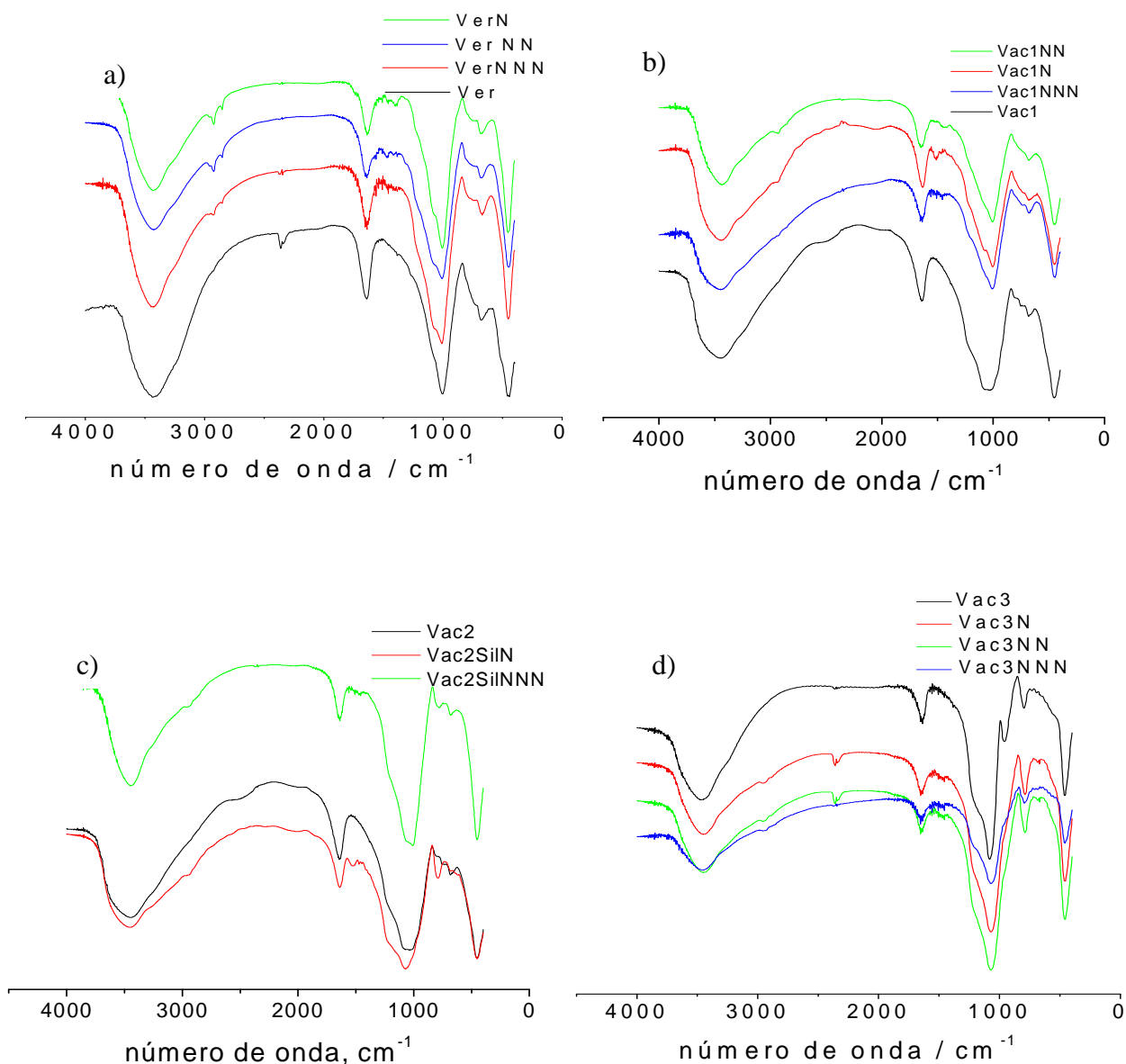


Figura 4.10 - Espectros na região do IV das séries dos híbridos Ver (a), Vac1 (b), Vac2 (c) e Vac3 (d).

A banda em 965 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis (ν -Si-OH) observada no sólido Vac3, não aparece nos espectros das amostras silanizadas, o que evidencia a sua reação com os alcóxidos do agente silante. A grande presença dos grupos silanóis do sólido Vac3 demonstrados nos espectros justifica a sua grande reatividade com os agentes silantes, corroborando com os dados de CHN, que demonstram uma elevada quantidade de grupos orgânicos ancorados.

4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si .

As imobilizações do agente sililante à vermiculita induzem ao surgimento de novos picos nos espectros de RMN ^{29}Si (figura 4.11 e 4.12) referentes à presença de silício ligado a um radical orgânico. As novas formas de silício dependerão da maneira como a molécula orgânica possa estar ligada à superfície que são as formas mono, bi e tri dentadas. Em princípio, estas espécies são esperadas com deslocamentos químicos entre -49,8 a -50,5; -57,0 a -58,0 e -65,0 a -67,0, respectivamente (SILVA, 1997; ARAKAKI, 2000). O pico -64 ppm é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica que pode ser representado pela forma $\text{R-Si}^*-(\text{OSi}\equiv)_3$ definido como T^3 , em que R representa cadeia orgânica ancorada. Outro pico em -56 ppm é atribuído aos átomos de silício do tipo $\text{R-Si}^*-(\text{OSi}\equiv)_2-$ (R') definido como T^2 , sendo R' um grupo OH ou metóxi $-\text{OCH}_3$ que não sofreram reação de hidrólise, dificultando a diferenciação destes dois grupos por esta técnica, pois estes dois picos de ligação apresentam deslocamentos químicos na mesma região (JANG, 1997). Não foram observados sinais próximos a -48 ppm, característicos de silício do grupo $\text{R-Si}-(\text{OSi})-(\text{OH})_2$ que pode ser representado por T^1 , indicando que não houve condensação entre as moléculas ancoradas.

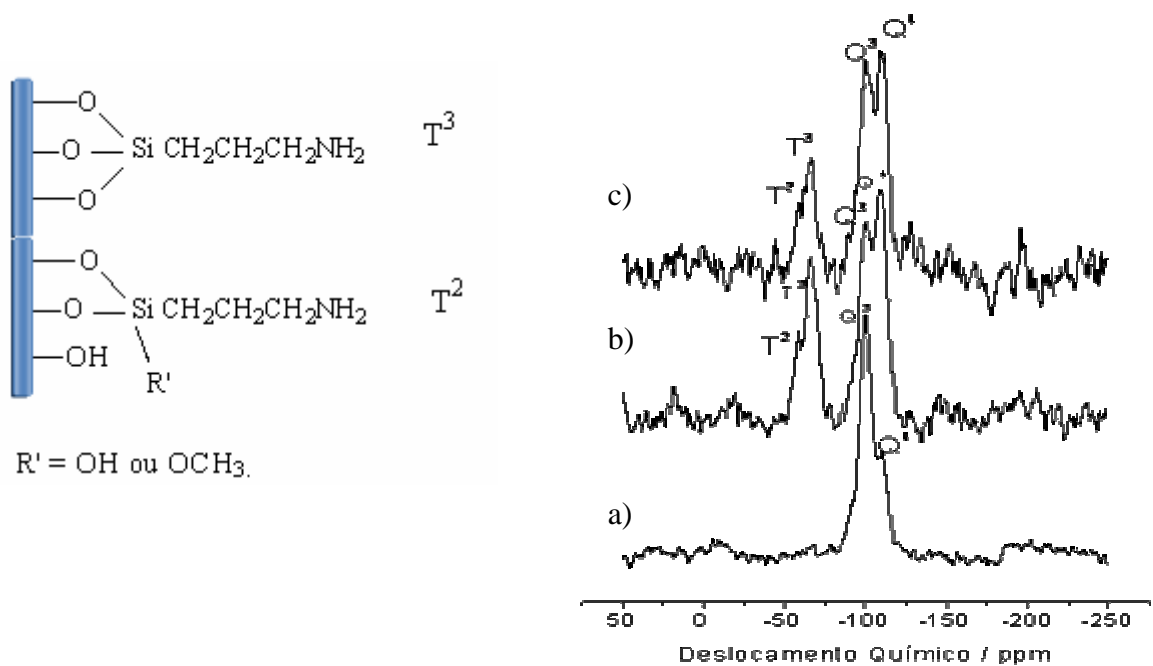


Figura 4.11 - Espectros de RMN de ^{29}Si para a) Vac2, b) Vac2NN e c) Vac2NNN.

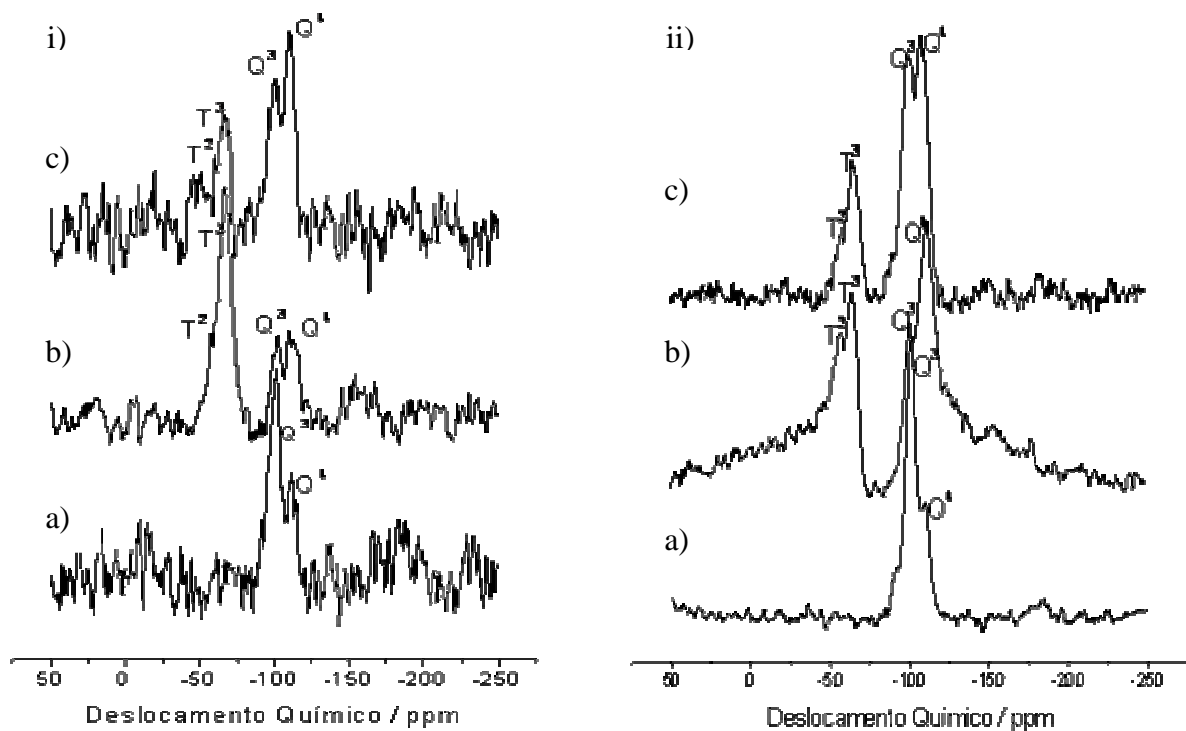


Figura 4.12 - Espectros de RMN de ^{29}Si para i) Vac1 (a), Vac1NN (b) e Vac1N (c) e ii) (a) Vac3, (b) Vac3N e (c) Vac3NN

Tomando-se por base a área desses picos, temos que para todos os sólidos analisados, há uma diminuição da quantidade de grupos silanóis

dos suportes após o ancoramento das moléculas orgânicas. Isto que pode ser acompanhada pela redução da razão Q^3/Q^4 (tabela 4.9) para os sólidos modificados em comparação as suas respectivas matrizes, numa clara indicação da reação destes sítios com os agentes sililantes. Para o sólido Vac1NN a intensidade dos sinais referentes aos grupos Q^3 e Q^4 é bem menor que os sinais T^3 , corroborando com os dados de análise elementar, que indicam um maior número de moléculas imobilizadas para este sólido na série de sólidos modificados Vac1. Deve-se ressaltar que como recomendado para fins comparativos, os espectros foram obtidos sob as mesmas condições. A partir do desdobramento dos picos dos espectros, a quantidade de espécies de silício T^2 e T^3 foram obtidas conforme os resultados listados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Quantidade (em %) das espécies de silício T^2 e T^3 e a razão Q^3/Q^4 estimadas a partir do desdobramento dos picos de ressonância de RMN de ^{29}Si dos híbridos.

Amostras	Q^3/Q^4	T^2	T^3
Vac1N	0,47	15	85
Vac1NN	0,64	19	81
Vac2NN	0,67	20	80
Vac2NNN	0,72	36	64
Vac3N	1,04	25	70
Vac3NN	0,61	22	78

De acordo com as percentagens obtidas para as espécies de silício, é observado que os híbridos possuem alto grau de polimerização, ou seja, menor quantidade de grupos hidroxilas presas ao silício. Tem-se predominância da espécie T^3 em relação T^2 indicando que a maioria das moléculas orgânicas está ancorada de forma tridentada.

A espectroscopia de RMN de ^{13}C tem sido bastante usada para caracterizar estruturas de agentes sililantes presos em silicatos híbridos. Os espectros de RMN de ^{13}C para os híbridos Vac3 N, Vac3 NN e Vac3NNN

estão ilustrados na figura 4.13. A numeração dos átomos de carbono é mostrada na estrutura da molécula inserida no espectro.

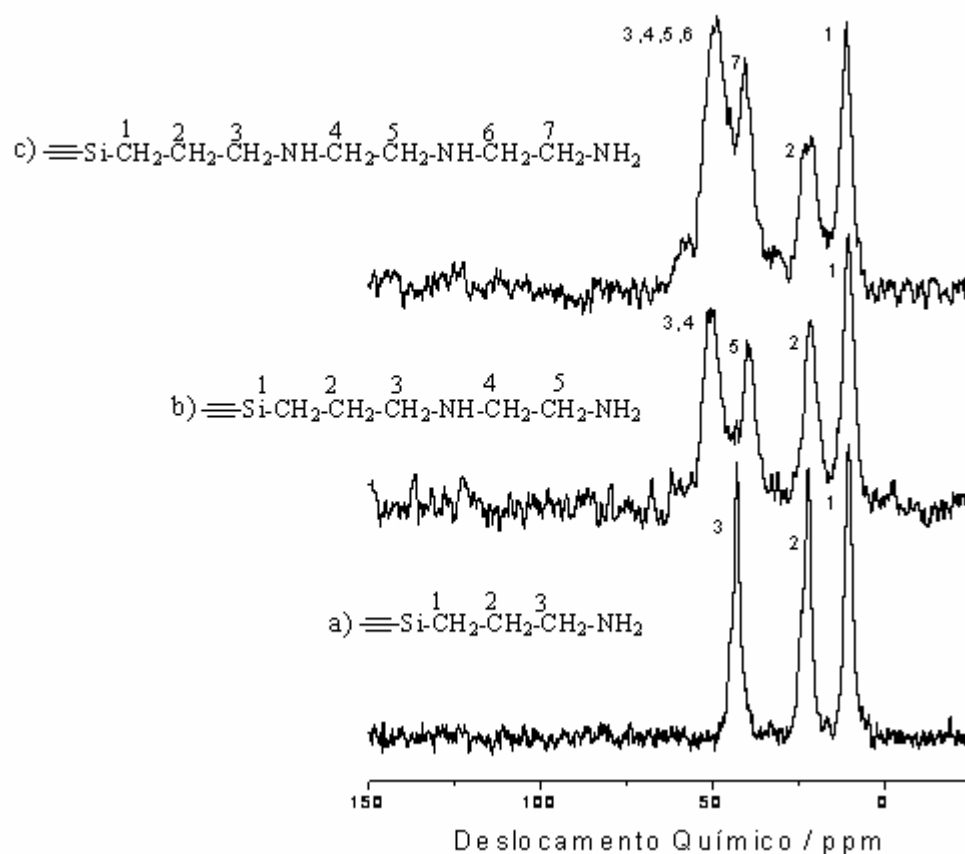


Figura 4.13 - Espectros de RMN de ^{13}C , a) Vac3 N; b) Vac3 NN e c) Vac3 NNN.

As atribuições foram baseadas em resultados prévios com estes agentes sililantes imobilizados em sílica gel, quando do uso do processo sol-gel (JANG, 1997; SINFORD, 1983). O espectro Vac3 N mostrou três sinais distintos em 10,6; 24,8; 40,2 ppm devido aos carbonos C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente, conforme mostra a figura 4.13. No entanto, em Vac3 NNN observaram-se quatro sinais em 10,6; 24,8; 40,2; 50,3 ppm, cujo espectro é similar ao de Vac3 NN. O pico 50,3 ppm foi atribuído à presença de ambos os grupos metileno C_3 e C_4 . A figura 4.14 ilustra os espectros de RMN de ^{13}C para os híbridos obtidos a partir das matrizes

Vac1 e Vac2. A numeração dos átomos de carbono é análoga a mostrada nos espectros anteriores (figura 4.13).

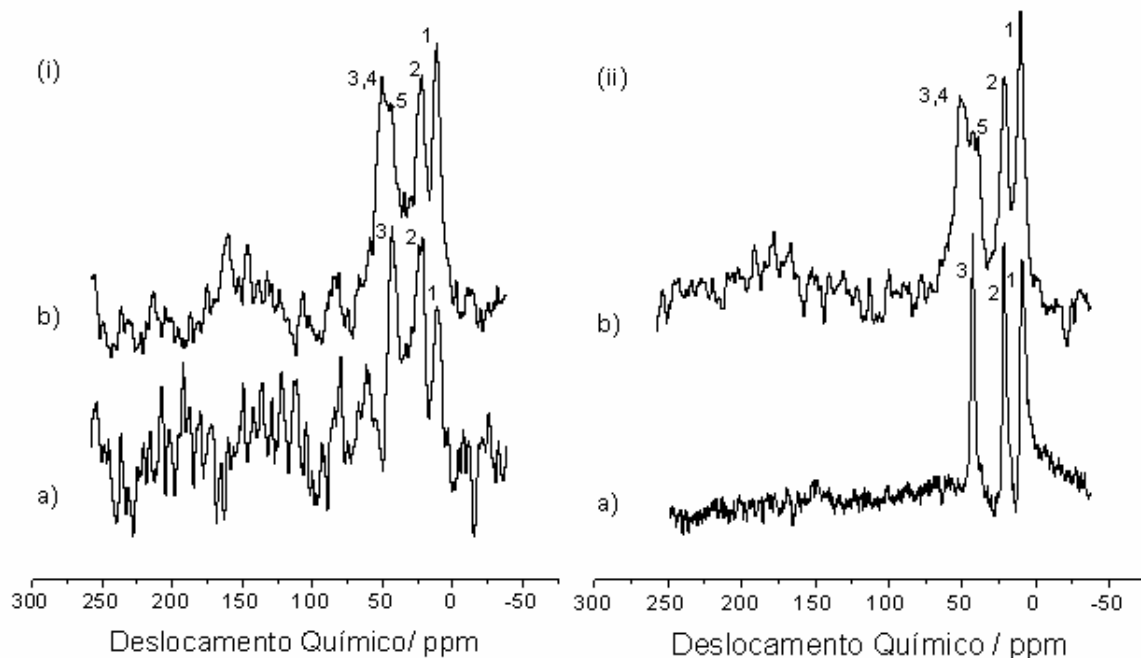


Figura 4.14 - Espectros de RMN de ^{13}C : (i) - a) Vac1 N e b) Vac1NN ; (ii) - a) Vac2 N e b) Vac2NN

As informações dos espectros de RMN reforçam os resultados obtidos pela análise elementar. Partindo-se destes dados foi proposto que a modificação química da vermiculita com os agentes sililantes nitrogenados ocorre sem alterações da cadeia orgânica havendo predominância do ancoramento de forma tridentada.

4.2.4 Difractometria de Raio - X

Os difratogramas de Raios-X ilustrados na figura 4.15 foram obtidos das amostras modificadas, a partir da vermiculita não lixiviada.

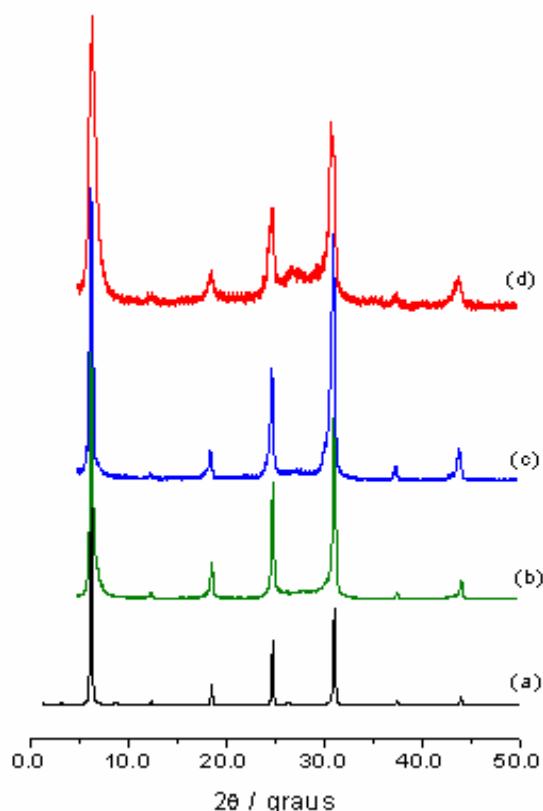


Figura 4.15 - Difratomogramas de Raios-X dos sólidos (a) Ver, (b) VerN, (c) VerNN, (d) Ver NNN.

Os dados de cristalinidade da série de híbridos Ver são ilustrados na tabela 4.10. Em uma primeira observação, percebe-se que os valores de 2θ , para todos os híbridos, são maiores que para o suporte Ver, indicando que o espaçamento interlamelar (d) é contraído durante silanização. Esta contração do espaçamento interlamelar é acompanhada por uma queda significativa nos valores de cristalinidade relativa, CR, e tamanho de cristalito dos sólidos modificados em relação ao suporte original.

Tabela 4.10 - Dados de cristalinidade da série Ver

Amostra	FWHM (graus)	2θ (graus)	d (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	CR (%)
Ver	0,21	6,25	1,41	48,26	100.00
VerN	0,22	6,45	1,38	44,85	32.93
VerNN	0,31	6,45	1,37	28,28	6.72
VerNNN	0,70	6,81	1,30	11,57	0

Considerando que, a reação ocorra preferencialmente na região interlamelar, pode-se dizer que a contração do espaçamento interlamelar, se deva ao deslocamento dos cátions hidratados da região interlamelar com a entrada do agente sililante, comportamento também observado na intercalação de aminas alifáticas por FONSECA, 2006.

Analisado com mais atenção à tabela 4.10, percebe-se que a CR e o tamanho de cristalito tendem a ser menores quanto mais longa for a cadeia orgânica ancorada. Esse comportamento está também refletido nos valores da largura a meia altura, FWHM, que se elevam a medida que a cadeia orgânica incorporada se torna mais longa. Entretanto, os valores de FWHM se mantêm consideravelmente próximos para os sólidos Ver, VerN e VerNN. Para o sólido VerNNN temos uma brusca elevação dos valores de FWHM. Tem-se também, para este sólido, os menores valores de CR, d e tamanho de cristalito, demonstrando mais uma vez que o tamanho da cadeia orgânica influencia não só a quantidade de grupos ancorados, como já discutido nos dados de CHN, como também, a organização da estrutura do produto final. Sugere-se que a reação no espaço interlamelar é dificultada pelo aumento do tamanho da cadeia orgânica. Então, após a saturação desses sítios de reação, a cadeia orgânica provavelmente deve ser ancorada nas extremidades da superfície do sólido, diminuindo assim a cristalinidade do híbrido VerNN em relação ao sólido original. Esse comportamento também justificaria, os valores tão baixos de moléculas ancoradas para o sólido VerNNN e Vac1NNN, devido a escassez de grupos OH nas extremidades da estrutura da vermiculita (BERGAYA, 2006).

Para os difratogramas de Raios-X dos sólidos lixiviados e seus híbridos percebe-se comportamentos peculiares, dependendo do grau de lixiviação do sólido e/ou agente sililante incorporado.

A heterogeneidade do comportamento da argila Vac1 é refletido nos dados de cristalinidade ilustrados na tabela 4.11, que se devem a principalmente a dois fatores: i) a heterogeneidade do sólido Vac1 mostrada no difratograma de Raios-X, o qual sugere material não

homogêneo, onde provavelmente encontramos ainda, parte da vermiculita não ativada; ii) à medida que se tem uma quantidade maior de grupos nitrogenados ancorados, aumentam as possibilidades de maneiras como essas moléculas podem se acomodar na estrutura inorgânica, devido à interação desses grupos com as lamelas, como mostrado na figura 4.16.

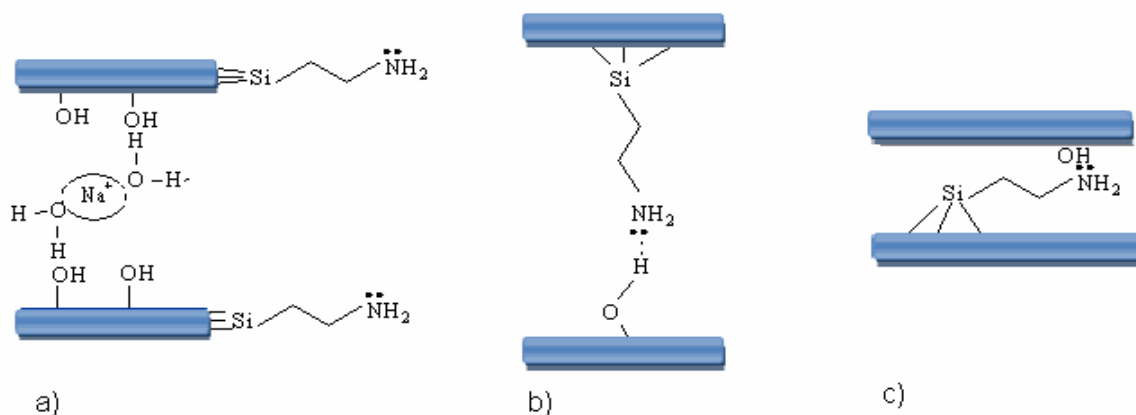


Figura 4.16 - Ilustrações sugeridas das possíveis maneiras de ancoramento da cadeia orgânica no sólido Vac1N.

Tabela 4.11 - Dados de cristalinidade da série Vac1*

amostra	FWHM (graus)	2θ (graus)	d (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	CR
Vac1	0,27	6,38	1,38	33,63	54,22
Vac1N	0,52	6,33	1,39	29,47	100,00
Vac1NN	0,61	6,36	1,39	13,35	70,16
Vac1NNN	0,78	7,05	1,25	10,35	0,00

*Os dados são baseados no pico de maior intensidade na região de 2θ entre 1,5 e 10°.

Os valores de CR para os sólidos modificados Vac1N e Vac1NN superam os do sólido original. Provavelmente, esses valores devem estar relacionados a uma distribuição homogênea no espaço interlamelar das moléculas orgânicas, antes ocupado por íons H₃O⁺ e outros íons decorrentes da lixiviação no tratamento ácido. Entretanto, para o híbrido Vac1NNN temos uma perda significativa de cristalinidade, similar a encontrada para o sólido VerNNN. O comportamento dos resultados de

FWHM e tamanho de cristalito também são similares aos encontrados para os híbridos da série Ver.

Os difratogramas de raios-X ilustrados na figura 4.17 foram obtidos das amostras modificadas a partir do sólido Vac1.

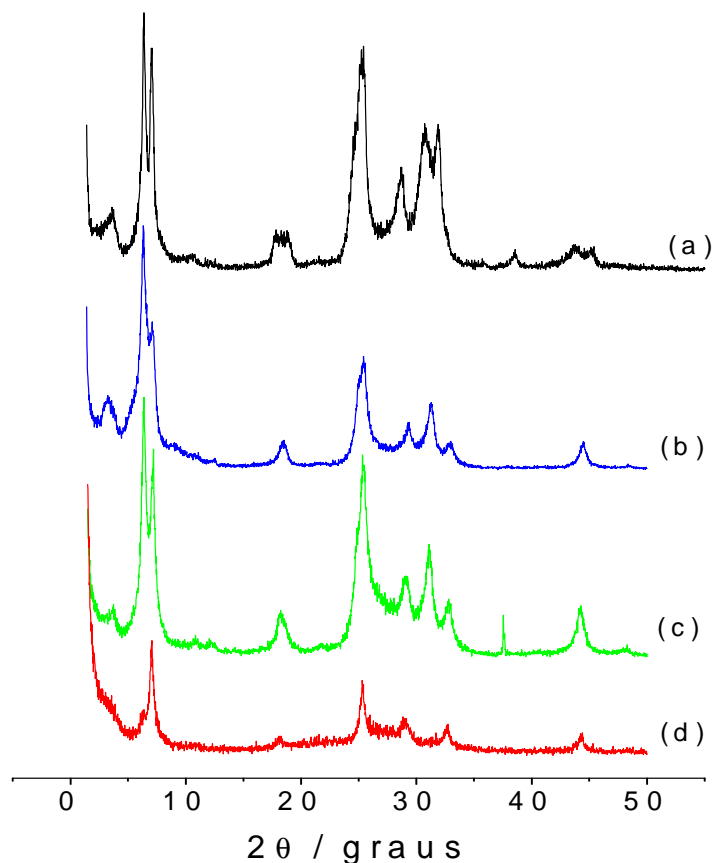


Figura 4.17 - Difratogramas de Raios-X dos sólidos: (a) Vac 1, (b) Vac1N, (c) Vac1NN e (d) Vac1NNN

Para a série Vac2 os difratogramas da figura 4.18 sugerem que reação ocorra de duas maneiras. Percebe-se mais uma vez a contração do espaçamento interlamelar, o que é atribuído à acomodação molécula de forma paralela a lamela, observa-se também a expansão do espaçamento interlamelar, indicando que um considerável número de moléculas se acomoda de forma perpendicular a lamela.

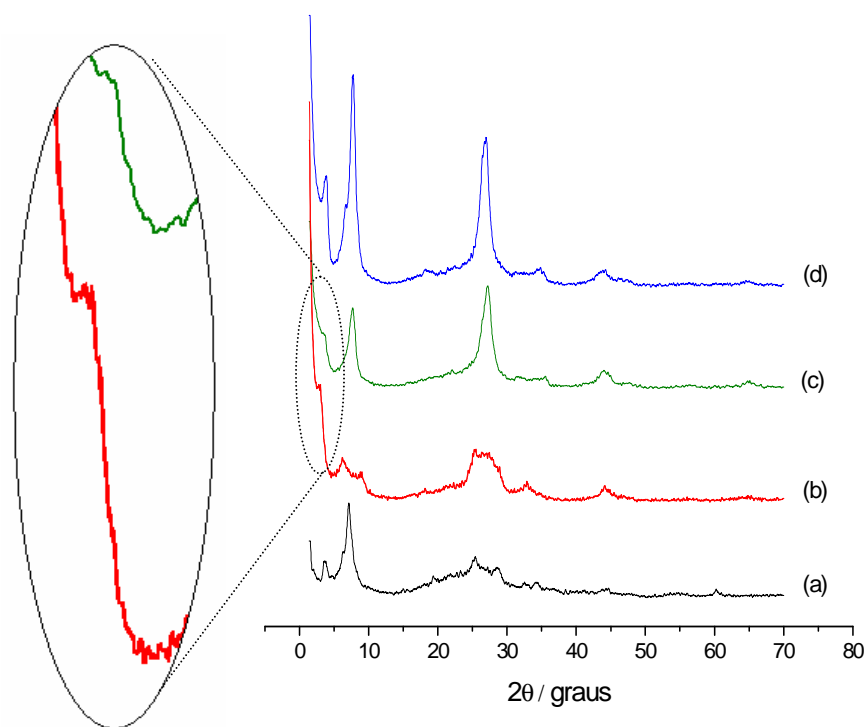


Figura 4.18 – Difratoogramas de Raios-X dos sólidos: (a) Vac 2, (b) Vac2N, (c) Vac2NN e (d) Vac2NNN.

A não expansão das lamelas para os sólidos Ver e Vac1 é esperada, devido ao elevado número de substituições de Si por Al na estrutura inorgânica, que conferem uma alta carga lamelar, dificultando à expansão das lamelas na argila (DEL REY-PEREZ-CABALLERO, 2000). Entretanto, a lixiviação de parte dos metais da estrutura é acompanhada pelo aumento da relação Si/Al diminuindo a carga lamelar facilitando, então, a expansão do espaçamento interlamelar do sólido Vac2 pela entrada das moléculas.

Os dados de cristalinidade da série Vac2 estão demonstrados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Dados de cristalinidade da série Vac2

amostra	FWHM (graus)	2θ (graus)	d (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	CR
Vac2	1,81	7,08	1,25	4,41	0,00
Vac2N	1,51	2,83	3,12	5,28	50,73
Vac2NN	1,29	7,65	1,15	6,20	23,73
Vac2NNN	0,84	7,74	1,14	9,59	100,00

Observam-se nos dados de cristalinidade referentes à série de híbridos Vac2, que o comportamento é inverso aos encontrados para os híbridos obtidos a partir dos sólidos Ver e Vac1. De forma geral, todos os dados de cristalinidade referentes à série dos sólidos modificados Vac2 indicam uma clara reorganização da estrutura à medida que a cadeia orgânica incorporada se torna mais longa. Sugerindo de forma clara que, o número elevado de nitrogênios na cadeia orgânica tende a interagir com as folhas esfoliadas do esqueleto inorgânico, reordenando – as contribuindo para reorganização da estrutura, ver figura 4.19.

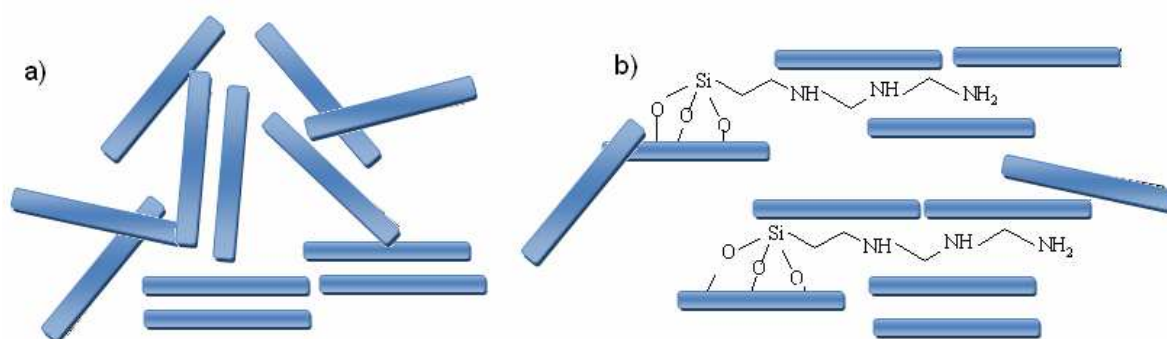


Figura 4.19 - Ilustrações sugeridas para as reações do suporte Vac2 com o agente sililante SiIINN; a) estrutura da argila com lamelas esfoliadas; b) a reordenação das lamelas pela presença do agente SiIINN.

Uma observação importante é que devido à complexidade da reação global, apenas aferimos de acordo com a intensidade e posição dos picos, sugestões de como essas moléculas estariam acomodadas, e como estas influenciam a estrutura do esqueleto inorgânico. Pois se tem suportes de estrutura não homogênea, onde provavelmente temos fases interestratificadas de vermiculita e fases lixiviadas, causando uma distribuição de carga lamelar heterogênea. Todavia, temos em geral um comportamento regular da cristalinidade dos suportes, com a entrada do agente sililante, sobretudo, com o tamanho da cadeia ancorada, o que nos fornece resultados interessantes da síntese desses materiais.

4.2.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais, assim como quantificar as moléculas imobilizadas juntamente com os dados de análise elementar. Na figura 4.20 estão apresentadas as curvas dos sólidos modificados com o agente sililante nitrogenados e seus respectivos suportes.

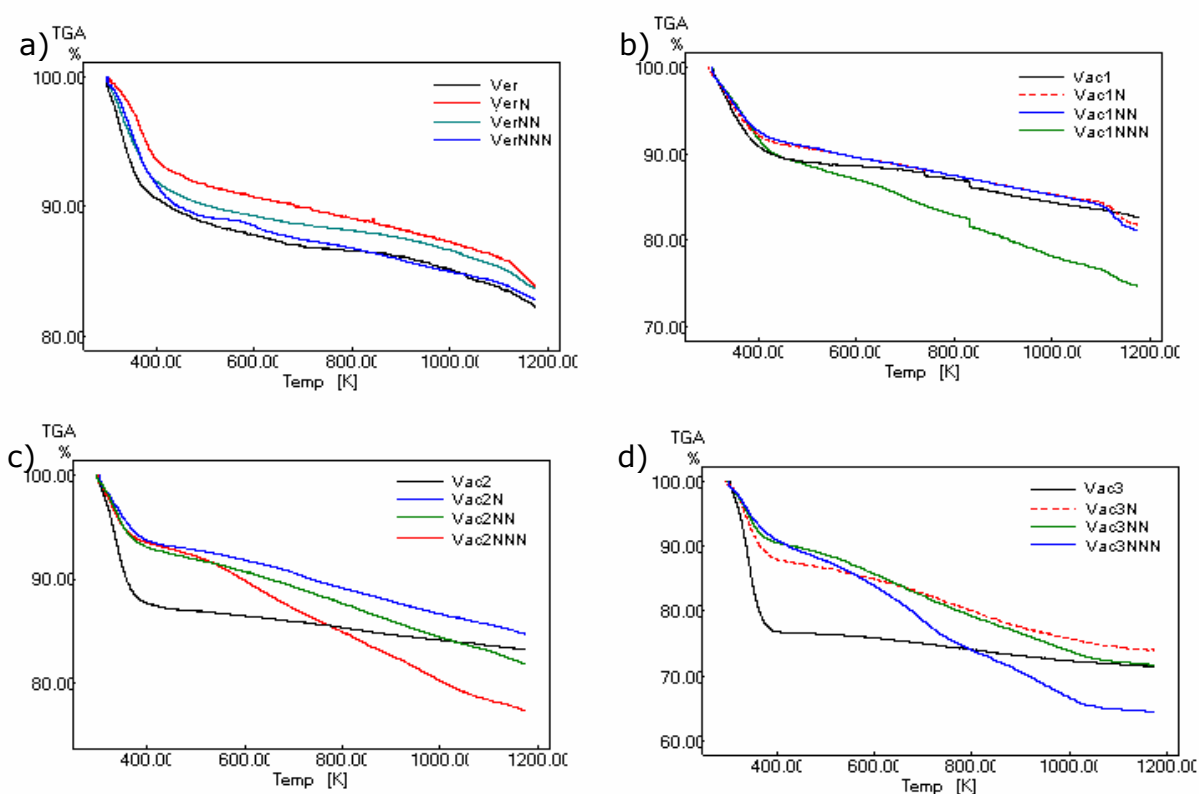


Figura 4.20 – Curvas TG das séries dos híbridos Ver (a), Vac1 (b), Vac2 (c) e Vac3 (d).

Entre a temperatura ambiente até aproximadamente 400 K, ocorre a perda de massa atribuída à saída de moléculas de água, que se encontram fisicamente adsorvidas na superfície através de ligações de hidrogênio. Observa-se que a quantidade de perda de massa diminui nos sólidos modificados em relação as suas respectivas matrizes, não havendo então decomposição da molécula orgânica para esse intervalo de temperatura, este comportamento é esperado devido a reação da

molécula orgânica com as hidroxilas superficiais responsáveis pela água adsorvida.

As curvas termogravimétricas das matrizes funcionalizadas, com exceção dos sólidos VerNN e VerNNN, apresentaram uma perda de massa superior em relação aos seus respectivos suportes, no intervalo de aproximadamente 400 a 1170 K (observe a tabela 4.13). Esta perda de massa está relacionada à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, que também adiciona a condensação dos grupos silanóis remanescentes.

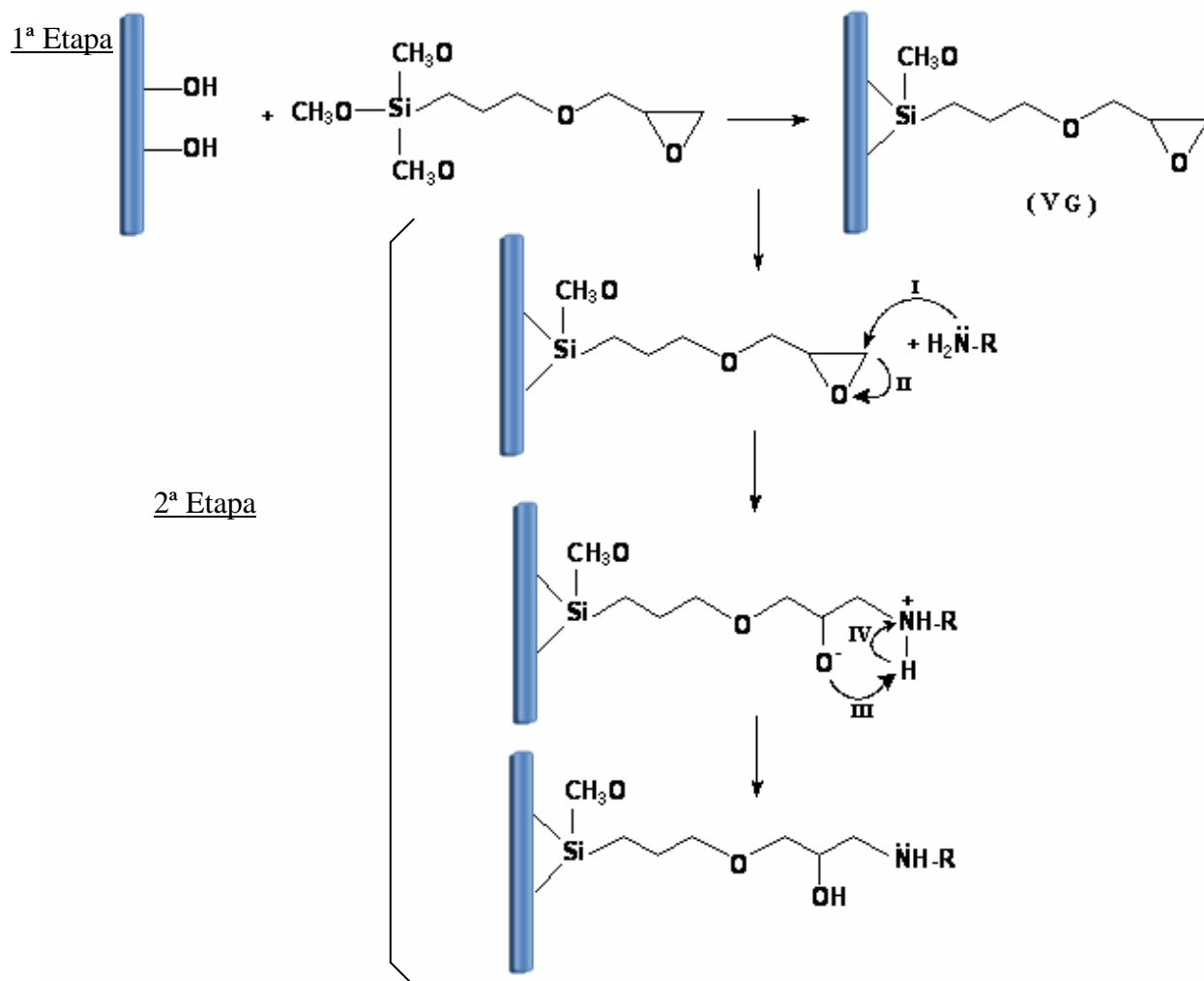
Conforme se observa na tabela 4.13, há um aumento da perda de massa pronunciado para o híbrido Vac3NNN em relação ao suporte Vac3, uma vez que uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados resultam numa maior degradação térmica. Esse aumento de perda de massa do híbrido obtido pela ativação ácida reforça os dados de análise elementar.

Tabela 4.13 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.

Amostras	Δm /%	ΔT / K
Ver	9,4	298 – 352
	8,4	352 – 1170
VerN	7,2	298 – 390
	9,0	390 – 1170
VerNN	8,9	298 – 376
	7,4	376 -1170
VerNNN	9,5	298 – 390
	7,4	390-1170
Vac1	10,78	298 – 373
	6,8	373-1170
Vac1N	8,14	298 – 393
	9,65	393-1170
Vac1NN	7,74	298 – 383
	10,17	383-1170
Vac1NNN	10,20	298 – 403
	15,05	403-1170
Vac2	12,35	298 – 390
	4,12	390-1170
Vac2N	6,20	298-380
	8,85	380-1170
Vac2NN	7,27	298-373
	10,95	373-1170
Vac2NNN	6,34	298-357
	16,30	357-1170
Vac3	23,32	298-364
	5,45	364-1170
Vac3N	11,89	298 -360
	14,05	360-1170
Vac3NN	9,6	298– 363
	18,74	363-1170
Vac3NNN	8,84	298-377
	26,09	377-1170

4.3 Resultados e discussões das reações com o GPTS

A segunda rota de obtenção de híbridos inorgânicos-orgânicos neste trabalho de pesquisa consiste em explorar a capacidade de reação dos sólidos com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS). Este interesse está relacionado com a alta reatividade química do grupo epóxido, localizado na extremidade da molécula, que possui a habilidade de interagir com centros básicos, destacando-se as moléculas com grupos aminados. A proposta de inclusão de moléculas de aminas aos sólidos modificados com o agente sililante contendo o grupo epóxido está representada no Esquema I.



Após a incorporação do agente sililante GPTS, a segunda etapa da reação se dá pela incorporação da molécula de amina (conforme o Esquema I). O par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da amina ataca o carbono deficiente em elétrons do anel epóxido (I). Conseqüentemente, os elétrons da ligação carbono-oxigênio do anel são transferidos ao oxigênio da extremidade do anel, provocando a abertura do mesmo (II). A localização da densidade eletrônica do oxigênio possibilita a interação do grupo H_3N^+ formado na estrutura da amina (III), e finalmente, os elétrons da ligação entre o hidrogênio e nitrogênio (IV) estabelecem a formação de um novo composto (SALES, 2002). Este procedimento é de extrema importância para o desenvolvimento desta área da química porque possibilita, a partir de um produto comercial, efetuar a síntese de novos materiais, com incorporação de novas moléculas ao sólido. Para melhor compreensão, os resultados e discussão foram separados em duas partes, a primeira contendo os dados da obtenção das matrizes com o grupo epóxido e a segunda parte com os dados dos sólidos que sofreram as reações subseqüentes com as moléculas aminadas.

Parte I – Obtenção das matrizes com o grupo epóxido

4.3.1 Análise elementar

A tabela 4.14 lista os valores de análise elementar para os híbridos obtidos com a reação com o agente GPTS para as reações realizadas nos tempos reacionais de 24 e 72 h. A partir dos percentuais de carbono foi possível determinar o teor de GPTS ancorado nos suportes e estabelecer a densidade de moléculas imobilizadas (Q_f). Como observado para os híbridos estudados anteriormente, o aumento dos teores de carbono concorda com o aumento da área superficial do suporte. Para os híbridos obtidos com a série agentes sililantes nitrogenados percebe-se que há impedimento estérico, dificultando a reação das moléculas orgânicas mais

longas com os suportes, os dados da tabela 4.14 mostram que, nas condições estudadas a vermiculita, Ver, não reagiu com o GPTS. Isto pode está relacionada à baixa densidade de grupos OH disponíveis para interação, ao impedimento estérico e ao fato desse grupo não catalisar a reação como ocorre em agentes aminados.

Tabela 4.14 - Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) dos materiais modificados em concentrações de saturação em tempos de reação variados.

Material	Tempo / h	C / %	H / %	Qf /mmol g ⁻¹
VerG	24	0,09	1,90	-
VerG	72	0,06	1,79	-
Vac1G	24	1,50	1,62	0,21
Vac1G	72	4,21	2,19	0,58
Vac2G	24	7,73	2,63	1,07
Vac2G	72	11,53	2,65	1,60
Vac3G	24	12,34	3,20	1,71
Vac3G	72	12,24	2,68	1,70

Observa-se que para os sólidos Vac1G e Vac2G, os maiores números de moléculas imobilizadas são alcançados quando a tempo de reação foi 72 h. Entretanto, para o sólido Vac3G a saturação é alcançada em apenas 24 h, obtendo-se também neste caso os maiores teores de moléculas de GPTS ancorados, entre os híbridos estudados. A alta área superficial aliada à grande quantidade de grupos -OH na superfície, causada pela lixiviação dos metais do esqueleto inorgânico durante o tratamento ácido, fazem com que os sólidos ativados obtenham até 12,34 % (1,71 mmol g⁻¹) de teor de carbono para o sólido Vac3G. Este resultado é superior a aqueles obtidos em estudos anteriores para sílica mesoporosas (SALES,2002), onde o teor de carbono obtido é de 8,62% com densidade de moléculas imobilizadas de 1,03 mmol g⁻¹. Este fato ilustra mais uma vez a alta reatividade dos sólidos ativados por lixiviação ácida.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros dos sólidos Vac1 e Vac2 e seus respectivos sólidos modificados pelos agentes sililante GPTS estão mostrados na figura 4.21.

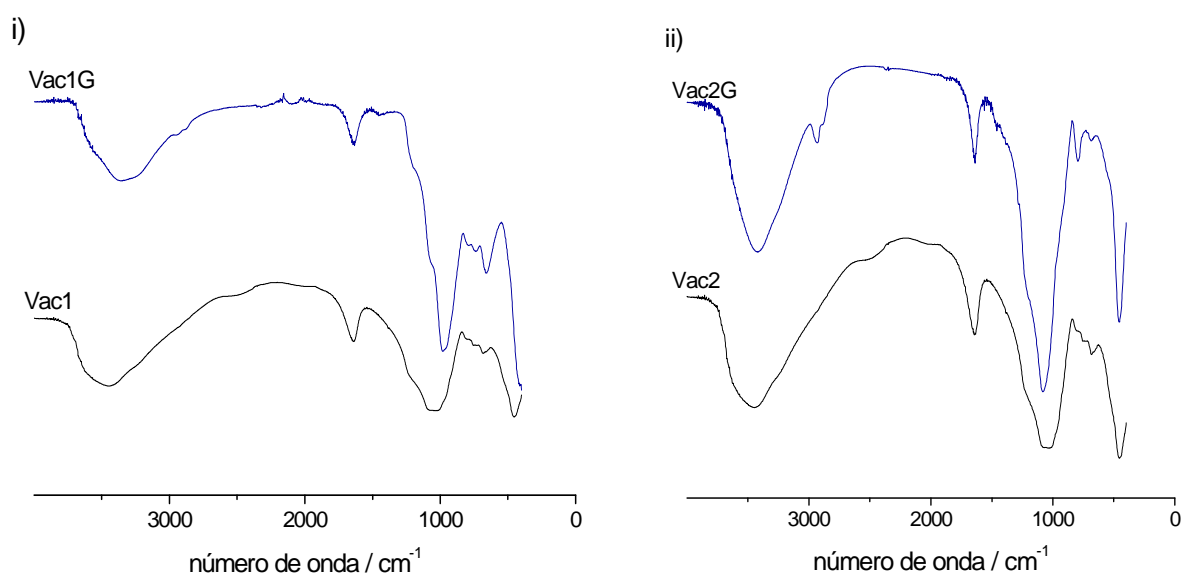


Figura 4.21 - Espectros na região do IV dos sólidos: i)- a) Vac 1G, b) Vac1; (ii) - a) Vac2G e b) Vac2

Analisando os espectros das figuras 4.21, percebe-se que os sinais provenientes do esqueleto inorgânico se mantiveram. Entretanto, após a reação de funcionalização com o agente sililante, ocorre o aparecimento de novas bandas de pequena intensidade, relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm^{-1} (BARRIO, 2008). No espectro do híbrido Vac2G ocorreu o surgimento de uma nova banda de pequena próxima a 810 cm^{-1} atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração da ligação C-O, como resultado do efetivo processo de imobilização das moléculas.

Os espectros dos sólidos Vac1 e Vac2 e seus respectivos sólidos modificados pelos agentes sililante GPTS estão mostrados na figura 4.22.

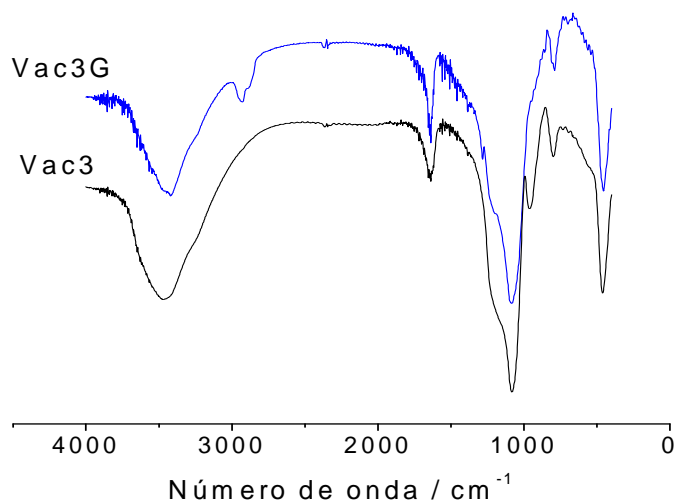


Figura 4.22 - Espectros na região do IV dos sólidos Vac3 e Vac3G

O mesmo comportamento dos espectros na região do IV anteriores é observado para a série Vac3G. Entretanto, a banda em 965 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis ($\nu\text{-Si-OH}$) observada no sólido Vac3, não aparece nos espectros das amostras modificadas organicamente, o que confirma a reação destes grupos com os grupos alcóxidos do agente silante. A deformação axial simétrica do anel epóxido, na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase, ocorre como um sinal de pequena intensidade em aproximadamente 1250 cm^{-1} . Outra banda seria esperada, na região de $950\text{ a }810\text{ cm}^{-1}$ atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração da ligação C-O. Entretanto, este sinal é encoberto pelo alargamento do sinal relacionado ao estiramento assimétrico Si-O-Si (NAKAMOTO, 1986; SILVERTEIN 1990) que é observado em aproximadamente 1000 cm^{-1} .

4.3.3 Análises termogravimétricas.

As curvas termogravimétricas mostradas nas figuras 4.23 e 4.24 apresentam entre a temperatura ambiente até aproximadamente 400 K, uma diminuição da quantidade de perda de massa nos sólidos modificados em relação a seus respectivos suportes. Este comportamento é similar aos híbridos anteriores e é esperado devido a reação da molécula orgânica com as hidroxilas superficiais, diminuindo então a quantidade de água adsorvida.

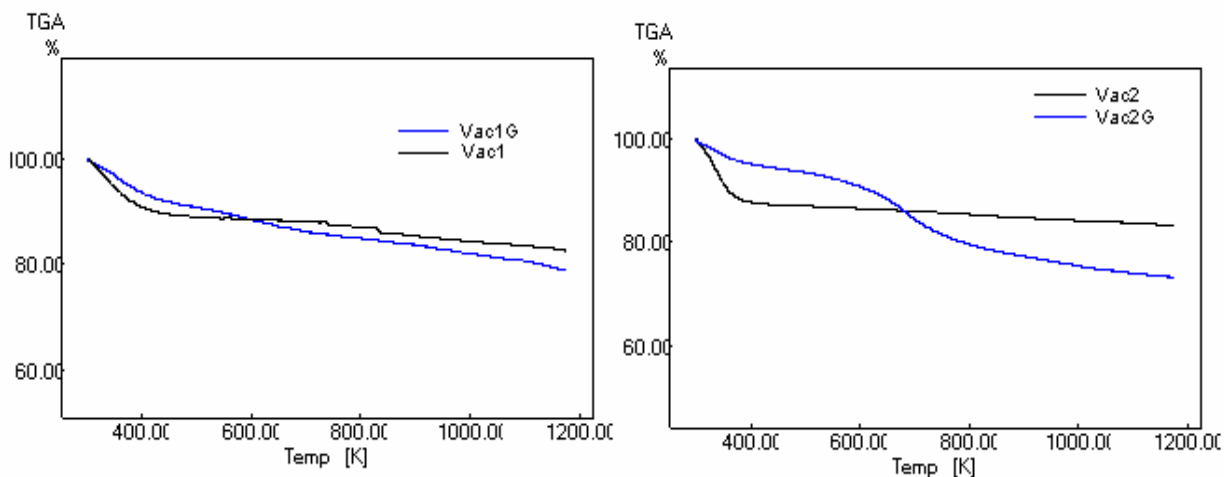


Figura 4.23 – Curvas TG das séries dos híbridos Vac1G(a), Vac2G (b) e seus respectivos suportes inorgânicos.

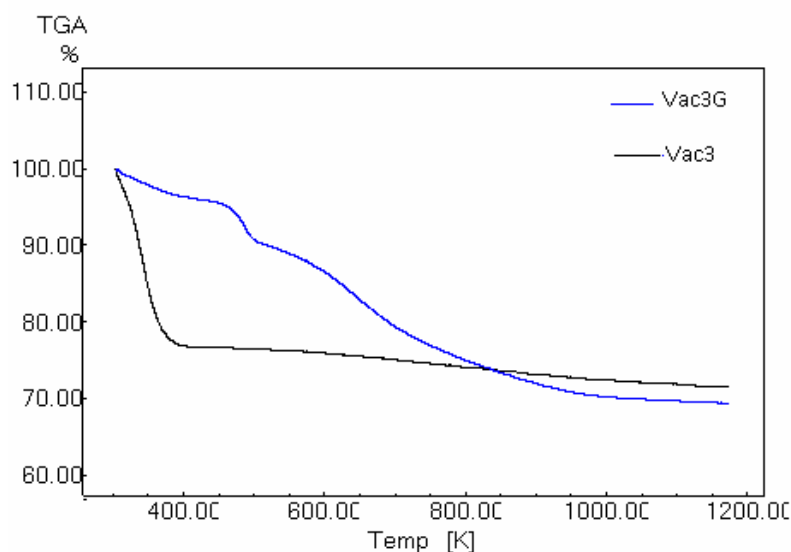


Figura 4.24 – Curvas TG das séries dos sólidos Vac3G e Vac3.

As curvas TG das matrizes funcionalizadas apresentaram uma perda de massa superior em relação aos seus respectivos suportes, no intervalo de aproximadamente 400 a 1170 K (observe a tabela 4.15). Esta perda de massa está relacionada à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, que também adiciona a condensação dos grupos silanóis remanescentes.

Conforme se observa na tabela 4.15, há um aumento da perda de massa pronunciado para o híbrido Vac3G em relação ao suporte Vac3, uma vez que uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados resulta numa maior degradação térmica. Esse aumento de perda de massa do híbrido obtido pela ativação ácida reforça os dados de análise elementar.

Tabela 4.15 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.

Amostras	Δm /%	ΔT / K
Vac1	10,78	298 - 373
	6,8	373-1170
Vac1G	8,77	298-396
	12,27	396-1170
Vac2	12,35	298-390
	4,12	390-1170
Vac2G	5,77	318-378
	11,23	570-690
Vac3	9,251	690-1170
	23,32	328-364
Vac3G	5,45	364-1170
	3,88	316 -400
	6,32	478-495
	20,43	500-1170

4.3.4 Difractometria de Raio – X.

Os dados de cristalinidade obtidos a partir dos difratogramas de raio-X dos sólidos modificados Vac1G e Vac2G, e suas respectivas matrizes estão listados na tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Dados de cristalinidade dos sólidos Vac1G e Va2G e seus respectivos precursores.

Amostra	FWHM (graus)	2 θ (graus)	Tamanho de cristalito (nm)	CR (%)
Vac1	0,27	6,38	33,63	100%
Vac1G	1,85	6,46	4,31	0
Vac2	1,81	7,08	4,41	0
Vac2G	0,73	7,88	11,09	100%

Os difratogramas de raios-X dos sólidos Vac1 e Vac2 e seus respectivos sólidos modificados pelos agentes sililante GPTS estão mostrados na figura 4.25.

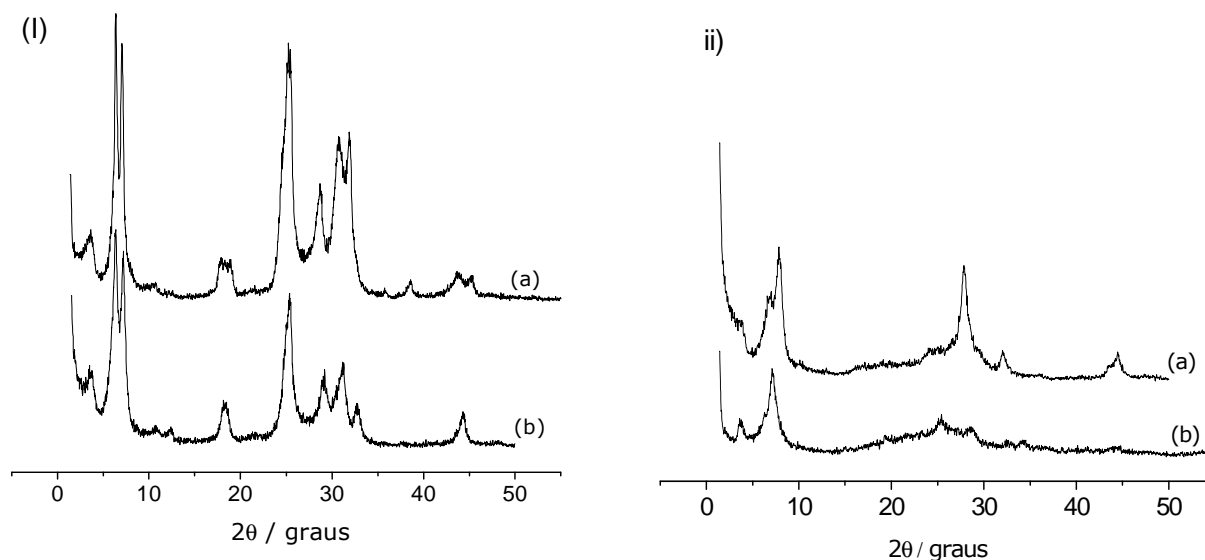


Figura 4.25 - Difractogramas de Raios-X dos sólidos: i)- a) Vac 1, b) Vac1G; (ii) - a) Vac2G e b) Vac2.

Analisando a tabela 4.16, percebe-se que a série de híbridos se comporta de forma similar aos sólidos modificados com os agentes

sililantes nitrogenados, a incorporação da molécula orgânica ao suporte Vac2, contribui para elevar a organização do material, reforçando a idéia que a cadeia orgânica interagiu com as lamelas esfoliadas. Para o híbrido Vac1G, temos mais uma vez o comportamento inverso, os dados de cristalinidade indicam uma desorganização da matriz provocada pela entrada da longa molécula orgânica, a imobilização da molécula de GPTS causa forte queda no tamanho de cristalito, contração do espaço interlamelar e aumento nos valores FWHM.

Parte II – Reações subseqüentes do sólido Vac3-G com as moléculas aminadas.

4.3.5 Análise elementar

A propriedade química que mais diferencia os epóxidos é sua alta reatividade a reagentes nucleofílicos como já mencionado. Esta acentuada reatividade é atribuída à tensão do anel de três membros, que é no presente caso sensível à presença da densidade eletrônica dos átomos de nitrogênio do grupo amina. Na intenção de explorar a reatividade do grupo epóxido foram efetuadas reações subseqüentes com várias aminas. O sólido Vac3G com tempo de reação de 24 h foi escolhido para este fim, por ter o maior teor de moléculas imobilizadas. A tabela 4.17 contem os dados da análise elementar e o rendimento da reação dos materiais modificados pela reação do sólido Vac3G com as moléculas de etilenodiamina (et), 1,3-propanodiamina (prop), 1,4-butildiamina (but) e 2-aminopiridina (pip), considerando-se que a reação ocorre na proporção de 1:1.

Tabela 4.17 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) e o rendimento da reação.

Material	C / %	H / %	N / %	Qf / mmol g ⁻¹	Rendimento/ %
Vac3G	12,34	3,20	-	1,71	-
Vac3G-et	13,20	3,58	3,43	1,23	71,93
Vac3G-prop	16,12	3,70	3,61	1,30	76,02
Vac3G-but	15,61	2,85	2,75	0,97	56,72
Vac3G-pip	14,93	2,01	2,38	0,85	49,70

Observa-se na tabela 4.13 que o aumento dos dados de CHN concorda com o aumento da cadeia orgânica, causado pela incorporação da molécula da amina ao híbrido. Percebe-se novamente, que o tamanho da cadeia orgânica influencia o rendimento da reação, sendo que, a medida que a cadeia se torna mais longa o rendimento da reação diminui, indicando que a reação pode sofrer impedimento estérico para a incorporação de cadeias com mais de três carbonos.

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros da nova série de híbridos obtidos a partir da reação do grupo de sólidos contendo o grupo éoxido com as diaminas é mostrado na figura 4.26.

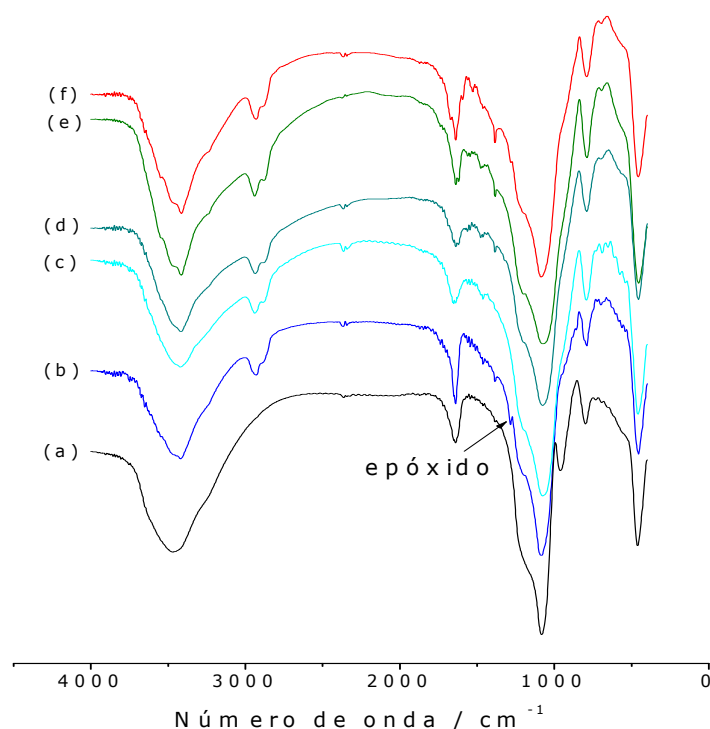


Figura 4.26 - Espectros na região do IV dos sólidos: Vac3 (a); Vac3G (b), Vac3G-et (c) Vac3G-prop (d), Vac3G-but (e) e Vac3G-pip (f).

Para os espectros resultantes dos sólidos que sofreram as reações subsequentes tem-se o desaparecimento das frequências características do anel corroborando com a eficiência da reação, confirmando a abertura do anel do GPTS, durante a reação com o grupo amina. Observou-se ainda nos sólidos modificados, a presença de bandas de pequena intensidade próxima a 1540 cm^{-1} referentes à deformação da ligação N-H.

4.3.7 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C .

Os espectros de RMN de ^{13}C para os sólidos Vac3G e Vac3Get estão mostrados na figura 4.27. A numeração dos átomos de carbono é mostrada na estrutura da molécula inserida no espectro.

O espectro do híbrido Vac3G apresenta dois picos próximos a 50 e 45 ppm atribuídos aos dois carbonos 5 e 6 do anel epóxido do agente sililante ancorado na superfície da sílica, os demais picos foram atribuídos

conforme mostra o esquema de imobilização inserido na figura (Sales, 2002).

Neste espectro o pico em 44,6 ppm é atribuído ao átomo de carbono do anel epóxido, como mostra a estrutura da molécula, na posição 6. A ausência deste pico no composto Vac3Get implica que todo o grupo epóxido reagiu. Os sinais do C(5) e C(6) nos espectro são deslocados de 51,5 e 44,6 para 68,0 e 60,0 após a reação, respectivamente. Isto mostra que o par de elétrons da amina primária interage como o carbono 6 do GPTS.

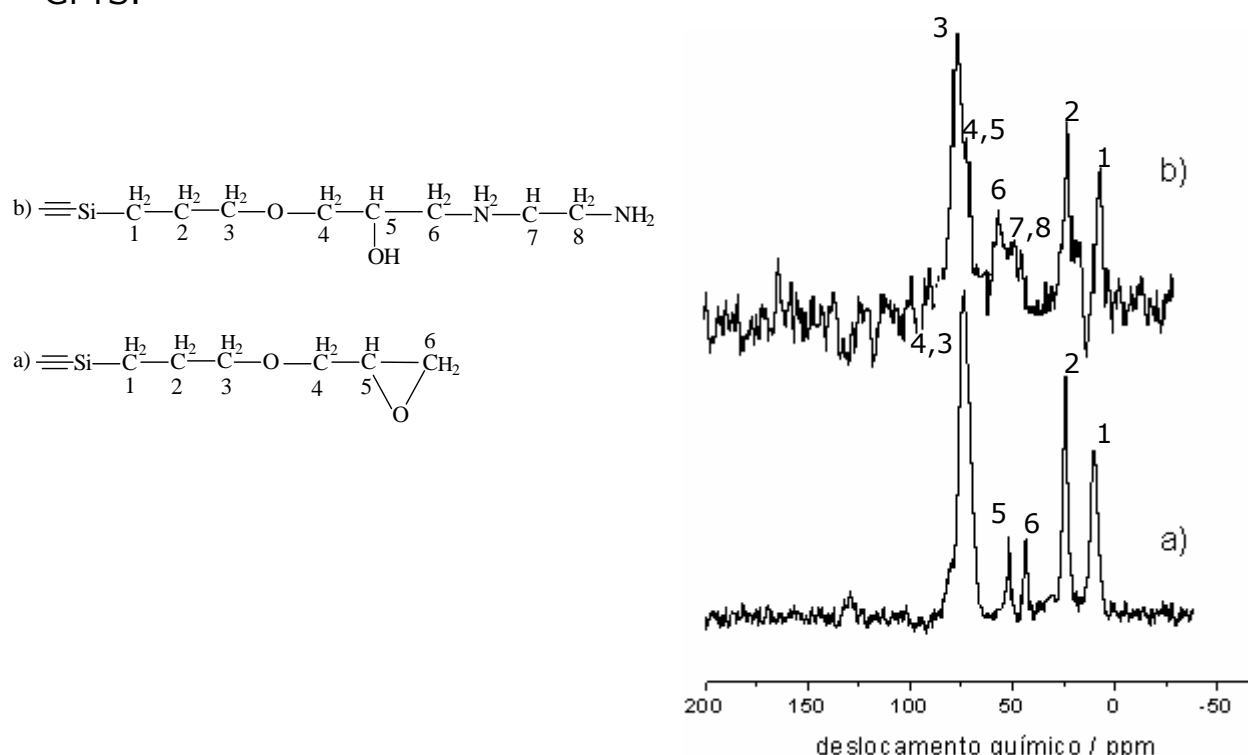


Figura 4.27 - Espectros de RMN de ^{13}C , a) Vac3G; b) Vac3Get.

4.4 Ensaios de Adsorção com níquel e cobre em solução aquosa

Os processos de interação dos cátions metálicos nos filossilicatos aminados levaram em conta que, as matrizes contendo grupos aminas têm sido usadas como sorbentes na concentração e isolamento de metais de transição, devido à ação complexante do nitrogênio com esses metais (AIROLDI, 2008). Os processos de adsorção foram realizados apenas para

os híbridos obtidos da reação da vermiculita original e a série de vermiculitas ativadas com o agente sililante 3 - aminopropiltrimetóxisilano. Com a finalidade de explorar o comportamento da adsorção, foram feitos estudos de tempo de reação, verificando - se que após 2 e 12 h de agitação da suspensão contendo os cátions de cobre e níquel, respectivamente, a saturação dos sólidos modificados é alcançada. Desta forma escolheu-se este tempo para todas as determinações, é importante ressaltar que para a vermiculita original a saturação do sólido só é obtida após 48 h para o cobre e 24 h para níquel. A diminuição no tempo requerido para o equilíbrio ser alcançado é atribuído a formação de complexos com o cátion metálico de transição divalente, onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis nas cadeias orgânicas, ligadas covalentemente ao esqueleto inorgânico.

O efeito da variação do pH da solução aquosa foi também estudado, no sentido de elucidar a influência na adsorção, cujo comportamento para a série de sólidos para os cátions de cobre pode ser visto na figura 4.28 e 4.29. A partir dos dados da figura 4.28 nota-se que para o sólido Ver a adsorção de cobre se eleva com o aumento dos valores de pH, o mesmo comportamento é observado para o híbrido VerN, sendo que a quantidade adsorvida no pH 4 e pH 7 é superior ao sólido sem modificação. No pH oito tem-se uma adsorção muito próxima entre os dois sólidos Ver e VerN, para os outros materiais tem-se um comportamento aleatório com o pH. Para os testes realizados sem controle de pH, tem-se que todos os híbridos adsorvem quantidades superiores aos seus respectivos suportes sem modificação, ressaltando aqui o sólido VerN, que adsorve aproximadamente quatro vezes a quantidade adsorvida pela sua matriz inorgânica no tempo estudado. A adsorção superior sem o controle de pH é atribuído a ausência dos íons da solução tampão. Em geral tem-se uma diminuição da adsorção de cobre para os sólidos ativados organofuncionalizados, a qual a influência do suporte inorgânico no processo de adsorção deste íon.

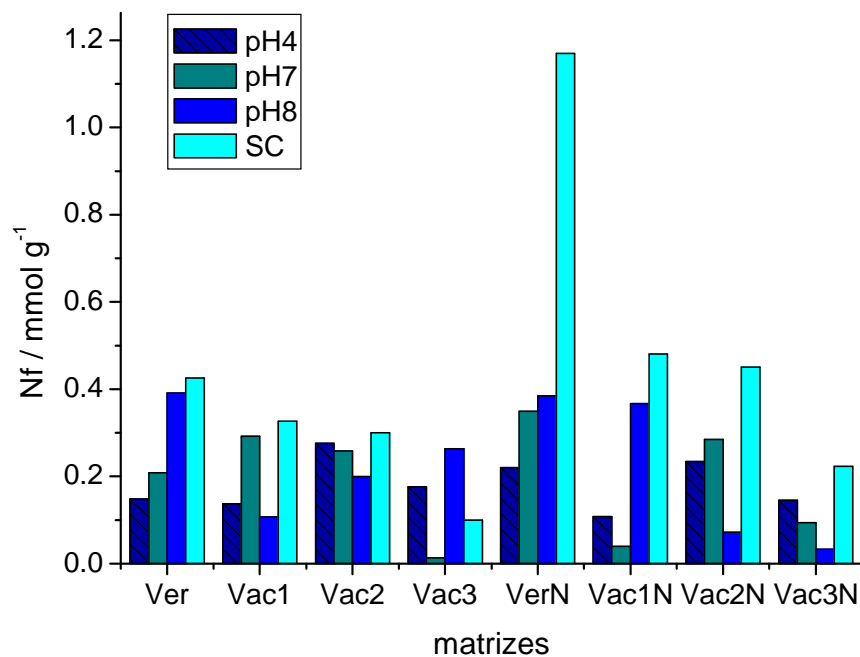


Figura 4.28 - Comparação da adsorção de cobre em solução aquosa sobre vermiculita pura e suas formas modificadas a vários pH, 298 K e 1 atm.

A figura 4.29 ilustra o comportamento da adsorção dos cátions de níquel em solução aquosa a vários pH para a série de sólidos utilizados como adsorventes.

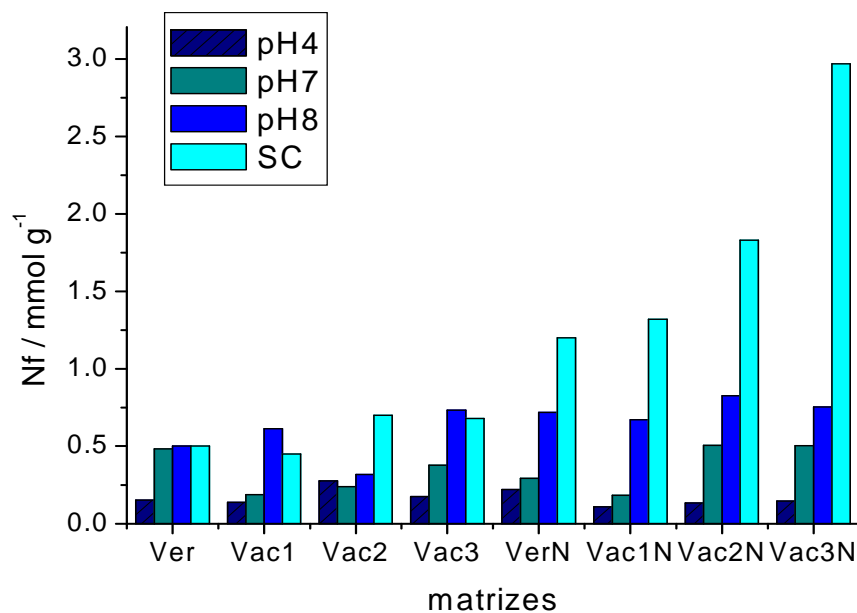


Figura 4.29 - Comparação da adsorção de níquel em solução aquosa sobre vermiculita pura e suas formas modificadas a vários pH, 298 K e 1 atm.

Para a adsorção de níquel tem-se um comportamento mais homogêneo com a variação do pH, com exceção do sólido Vac2, onde observa-se um aumento na adsorção com o aumento dos valores de pH. Para os sólidos modificados considera-se que a protonação do grupo amina torna os centros básicos não disponíveis para a interação dos cátions. Os valores elevados de adsorção em pH 8,0 se deve ao fato da desprotonação do grupo amina.

Levando-se em conta que todos os cátions apresentam uma maior adsorção sem a presença das soluções tampões, como visto nas figuras 4.28 e 4.29, foram feitos todos os experimentos nestas condições. A adsorção foi feita com os cátions divalentes de cobre e níquel em água, à qual foi aplicado o modelo de isoterma de Langmuir.

As isotermas de adsorção destes cátions em meio aquoso para a matrizes organofuncionalizadas estão descritos na figura 4.30. As isotermas obtidas apresentaram basicamente o mesmo tipo de perfil para os vários sólidos estudados, havendo apenas a variação na intensidade de adsorção que está diretamente relacionada com a disponibilidade dos centros básicos de Lewis, conforme apresentado na Figura 4.30.

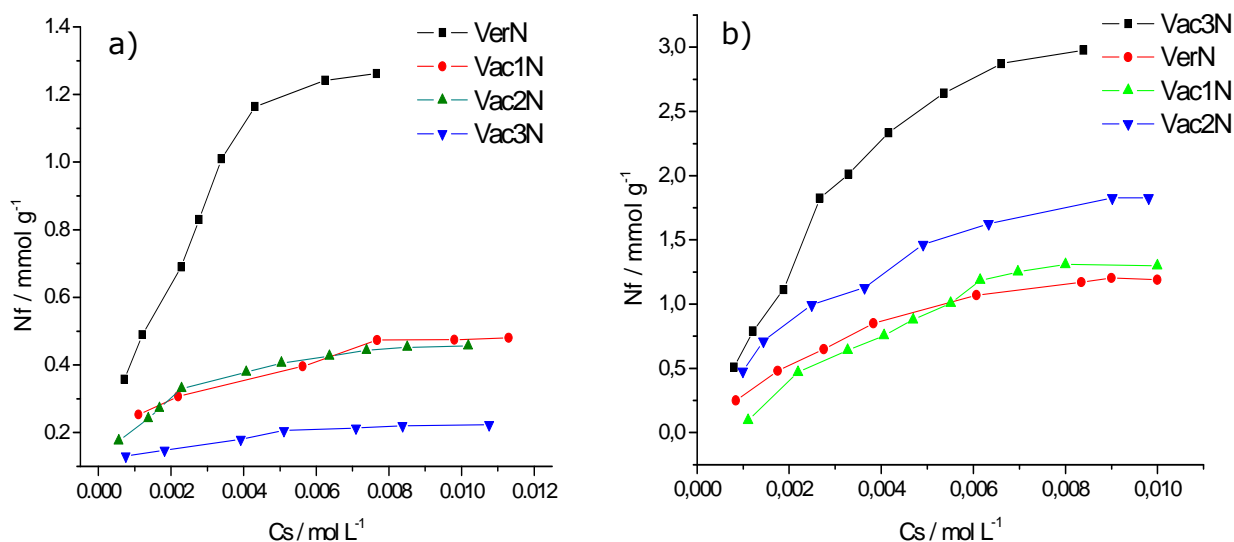


Figura 4.30 - Isotherma de adsorção com os sólidos modificados a várias concentrações a 298 ± 1 K, para os cátions metálicos: a) cobre e b) níquel.

Entre as matrizes modificadas, a eficiência na adsorção de cobre decresce à medida que o teor de nitrogênio incorporado aumenta. O sólido VerN possui o menor teor de nitrogênio e é o mais eficiente no processo de adsorção para o cobre. Com o aumento da densidade de moléculas imobilizadas os centros básicos se tornam mais próximos favorecendo a interação dos cátions de cobre com mais de um grupo amino. Outra possibilidade é que boa parte da adsorção deste metal pelas matrizes se deva a troca iônica com o esqueleto do suporte inorgânico. O impedimento estérico gerado pelo maior número de moléculas orgânicas ancoradas pode estar impedindo não só o acesso aos seus sítios básicos de nitrogênio como também, dificultando a troca iônica com o suporte.

Para o níquel tem-se um comportamento inverso, quanto maior a quantidade de nitrogênio ancorado maior a adsorção do cátion metálico, a seqüência de adsorção para os híbridos seguiram a ordem Vac3N> Vac2N> Vac1N> VerN. É possível que a formação do complexo de níquel seja facilitada pela maior quantidade de centros básicos duros, pois o níquel terá maior preferência em relação ao cobre para interagir com os grupos aminados.

Na busca de mais informação sobre o equilíbrio cátion/híbridos, os dados foram ajustados a uma equação de Langmuir modificada. Para aplicar os dados de adsorção a este modelo de isoterma foram feitos os gráficos de C_s/N_f , os quais estão apresentados na figura 4.31.

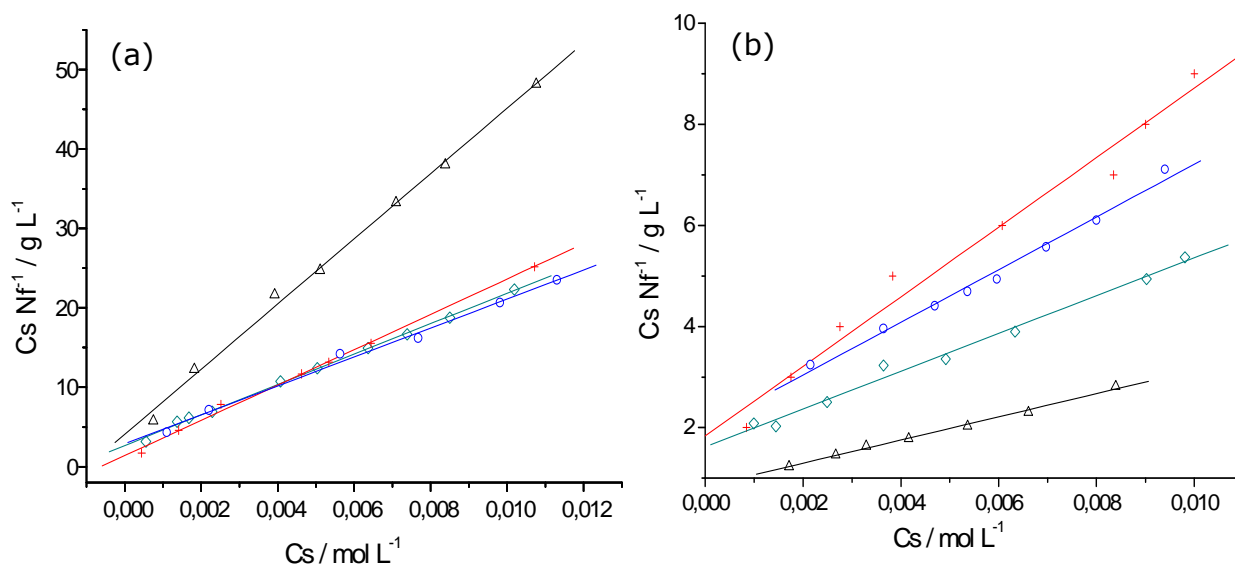


Figura 4.31 - Forma linearizada das isothermas de adsorção do (a) cobre e (b) níquel com a série de sólidos modificados: (-+-)VerN; (-o-)Vac1N; (-◇-)Vac2N e (-Δ-)Vac3N, a várias concentrações a 298 ± 1 K.

Os valores de b obtidos a partir da linearização das isothermas estão associados com as constantes de equilíbrio dos respectivos processo de troca iônica de cada cátion, a energia livres de Gibbs, ΔG^0 , foi calculada pela equação $\Delta G^0 = -RT \ln K$ onde, T é temperatura absoluta e R é a constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Os resultados da série completa para todos os sólidos é listada na tabela 4.18.

Para todos os casos os valores negativos estão de acordo com a espontaneidade da reação de troca geral. Os resultados demonstraram que as interações com os sólidos modificados foram efetivas, reforçando a alta preferência do cobre e níquel pelo nitrogênio.

Tabela 4.18 - Dados de troca catiônica da vermiculita com o íon cobre (Cu^{2+}) de níquel (Ni^{2+}) divalente, obtidos a partir do modelo de Langmuir: a constante de equilíbrio (b), a energia de Gibbs livre (ΔG^0), quantia de máxima experimental trocada (N_f^{max}) e o coeficiente de correlação (r) para o linearização da curva isotérmica a 298 ± 1 K e Q_f densidade moléculas orgânicas ancoradas.

Sólido	b	K (10^3)	ΔG^0 (KJ mol^{-1})	N_f^{max} (mmol g^{-1})	Q_f (mmol g^{-1})	R
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$						
VerN	497,44	39,69	-26,23	1,23	0,64	0,9987
Vac1N	631,13	35,06	-25,93	0,48	0,84	0,9956
Vac2N	714,48	27,64	-25,33	0,45	1,19	0,9990
Vac3N	1009,67	56,10	-27,09	0,22	2,14	0,9981
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$						
VerN	200,71	11,15	-23,09	1,20	0,64	0,9938
Vac1N	261,63	14,35	-23,75	1,32	0,84	0,9937
Vac2N	230,07	12,78	-23,43	1,83	1,19	0,9946
Vac3N	229,48	15,21	-23,86	2,97	2,14	0,9973

Para a adsorção do cobre os valores de ΔG são muito próximos, no entanto, foram mais favoráveis do que os apresentados pelos sistemas na adsorção de níquel. Isso indica que os processos de interação com o cobre são mais espontâneos, cujo fato pode estar relacionado à quelatação dos cátions pelos centros básicos da cadeia orgânica. Para o sólido VerN, devido a menor quantidade de moléculas orgânicas ancoradas há a formação de complexos monodentados é esperado, sendo a reação menos energética que para os sólidos com maior densidade de moléculas orgânicas ancorada (Q_f). Assim a formação de complexos mais estáveis é favorecida pelo aumento da densidade de moléculas ancoradas, ver figura 4.32. Aparentemente a formação dos complexos quelados é mais pronunciada para o cobre, o que justificaria a menor adsorção do cobre com o aumento dos valores Q_f .

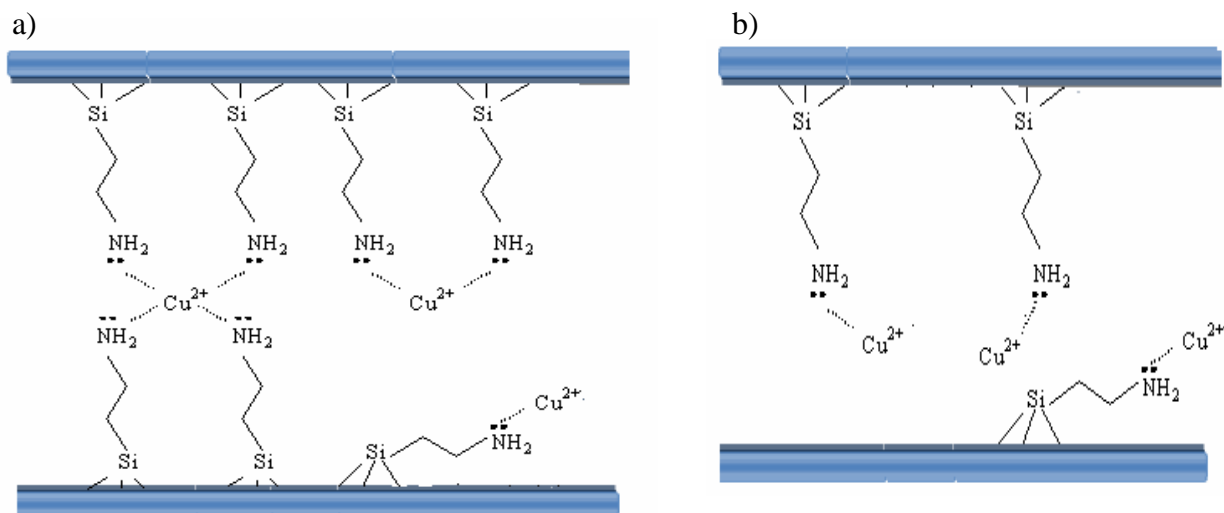


Figura 4.32 - Estruturas sugeridas dos complexos de cobre/aminopropil nos espaços interlamelares em: a) Vac3N e b) VerN

Uma observação importante é que devido à complexidade da reação global por envolver na realidade o processo de troca e a formação de um complexo fica muito complicada a interpretação desses resultados, como também de inferir qual das contribuições estão sendo mais significativas no valor final dos valores determinados.

Capítulo V

Conclusões

5.0 CONCLUSÕES

A vermiculita natural foi submetida a tratamento ácido a diferentes concentrações, onde suas propriedades texturais foram ampliadas em relação à vermiculita original. Os produtos obtidos são aluminossilicatos porosos lamelares com elevada área superficial. A vermiculita natural e a série de vermiculitas ativadas foram submetidas a reações com silanos nitrogenados de cadeia crescente em meio anidro.

A série de suportes também foi modificada organicamente com agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, GPTS, sofrendo reações subseqüentes com quatro aminas. Todas as caracterizações indicam que as reações de funcionalização foram efetivas.

Invariavelmente, observou-se um aumento de reatividade do suporte com a ativação ácida, diante das reações com os agentes sililantes estudados, que se tornam gradativamente mais elevados à medida que a lixiviação se torna mais acentuada.

Os sólidos obtidos a partir da reação do suporte ativado Vac3 com todos agentes sililantes estudados, mostraram um maior número de moléculas orgânicas ancorados em relação aos outros suportes inorgânicos estudados, chegando a 2,14 mmol g⁻¹ para o sólido Vac3N contra 0,64 mmol g⁻¹ para o VerN. Em relação a reação de com GPTS, este suporte conseguiu também o menor tempo de reação (24 h), o que o torna mais eficiente entre o sólidos estudados para a obtenção de híbridos contendo o grupo epóxido.

De acordo com os dados de DRX, de forma geral para os híbridos obtidos a partir das matrizes Ver e Vac1, as reações ocorrem na região interlamelar, havendo uma diminuição do tamanho de cristalito e distância interlamelar, e perda de cristalinidade em relação as matrizes precursoras, sendo este fato mais acentuado para os sólidos VerNNN e Vac1NNN. Isto pode ser atribuído à dificuldade da entrada do longo agente sililante. Para os híbridos obtidos da matriz Vac2 temos uma visível reorganização da matriz, provocada pela entrada dos agentes sililantes.

Para estes híbridos constata-se a ocorrência da entrada do agente sililante de forma perpendicular à lamela, causando uma expansão da região interlamelar. Isto foi possível devido a diminuição da carga lamelar pela lixiviação do alumínio da estrutura.

A série de vermiculitas modificadas com o grupo aminopropil mostrou-se favorável a adsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa, sendo o tempo de adsorção reduzido de 72 h para vermiculita original para 10 h para os híbridos. As capacidades máximas de adsorção de cobre (II) foram 1,23, 0,48 0,45 e 0,22 mmol g^{-1} e para o Ni^{2+} foram 1,20, 1,32, 1,83 e 2,97 mmol g^{-1} para os sólidos VerN, Vac1N, Vac2N e Vac3N, respectivamente. O conjunto de dados termoquímicos obtidos a partir da equação modificada de Langmuir indica que, todos os processos interativos são favoráveis entálpica e entropicamente, sendo refletido em valores exotérmicos de energia de livre de Gibbs. Os sólidos porosos argilosos derivados de tratamento ácido da vermiculita são substratos potenciais para imobilização de silanos apresentando importantes aplicações como adsorbentes para espécies poluentes como metais pesados.

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W., Physical Chemistry of Surface, 5th Ed, Wiley, New York, **1990**

AIROLDI, Claudio, A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica, *Quim. Nova*, **31: 144, 2008.**

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering Report*, **28: 1, 2000.**

ALVES, Ana Paula de Melo, et al., Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, **87: 771, 2007.**

ARAKAKI, Luiza N. H.; AIROLDI, Claudio, Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel *Polyhedron*, **19:367, 2000.**

BALEK , V., et al, Thermal Behaviour Of Ground Vermiculite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88: 819, 2007.**

BERGAYA, F.: THENG, B.K.G. and LAGALY, G., Handbook of Clay Science, Edited by Developments in Clay Science, Vol. 1 r 2006 Elsevier Ltd.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v 60, p. 309, 1938.

BEM-NAIM, A., Sovation Thermodynamics, Plenium Press, New York, **1987.**

BHATTACHARYYA, Krishna G. and GUPTA, Susmita Sen, Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, **136: 1, 2008a.**

BHATTACHARYYA, Krishna Gopal and GUPTA, Susmita Sen; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* **140: 114, 2008b.**

BORDOLOI, Ankur; et al, Inorganic-organic hybrid materials based on functionalized silica and carbon: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous

silica and carbon supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, **115: 345,2008.**

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G.; *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. 1^a ed. Mineralogical Society. London, **1980.**

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60: 309, 1938.**

CASAL, B., et al., Sepiolite-based materials for the photo- and thermal-stabilization of pesticides. *Applied Clay Science*, **18: 2001, 245.**

CHURCHMAN, G.J., Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants. *Applied Clay Science*, **21: 177, 2002.**

COOPER, C., JIANG, J.Q., OUKI, S., Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77: 546, 2002.**

CREMERS, A.E.J., MAES, A.P.A., PIEGNEUR, P.G.L., 1979. Process for the removal of met from solution. U.S. Patent 4,167,481.

DANIEL, Lisa M.; FROST, Ray L.; ZHU, Huai Yong; Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane, *Journal of Colloid and Interface Science*, **321: 302, 2008.**

DE BOER, J. H., LIPPENS, B. C., LINSEN, B. G., BROEKHOFF, J. C. P., VAN DEN HEUVEL, A., OSINGA, T. V., T-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid. Interface Sci.*, **21: 405, 1966.**

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, J. and PONCELET, G.; Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization *Microporous and Mesoporous Materials*, **37:313, 2000.**

DEPAN, Dilip; KUMAR, Annamalai Pratheep; SINGH, Raj Pal, Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, *Acta Biomaterialia*, **5: 93, 2009.**

FARRAH, H., PICKERING, W.F., The sorption of mercury species by clay minerals. *Water, Air and Soil Pollution*, **9: 23, 1978.**

FONSECA, Maria G. da, and AIROLDI, Claudio, New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties, *Materials Research Bulletin*, **36: 2001, 277.**

GEEG, S. J. and SING, K. S. W., "Adsorption, Surface and Porosity", 2^a Ed., Academic Press, London, 1982.

GAINI, L. El, et al, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, **161: 627, 2009.**

GOMES, C. F.; *Argilas: O que são e para que servem?*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986.

GUERRA, et al, Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal, *Journal of Hazardous Materials*, **155: 230, 2008.**

GUIMARÃES, Angela de Mello Ferreira, et al., Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, *Applied Clay Science*, **42: 410, 2009.**

GRIM, R.E., 1962. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York.

GRUNER J. W., The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. *Am. Miner.* **44: 557, 1934.**

HENDERSHORT, W. H.; DUQUETTE, M.; a simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* ; **50: 605, 1986.**

HENDRICKS, S. B and JEFFERSON. M. E., Crystal structures of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites. *Am. Miner.* **23: 851, 1938.**

HALMA, Matilde, et al, Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **243: 44, 2006.**

INSKEEP, W.P., BAHAM, J., Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage. *Soil Science Society of America Journal*, **47: 660, 1983.**

JACKSON, T.A., 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 93–205.

J.J.Jang, I.M. El-Nahhal, I.E. Chuang and G.E. Maciel, *J. Non Cryst. Solids*, **204 (1996) 105**

KIM, D. J., et al, ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, **43: 1868, 2005.**

KOYUNCU, Hülya et al., Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites, *Journal of Hazardous Materials*, **141: 128, 2007.**

LAGALY, G., Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. In: Churchman, G.J., Fitzpatrick, R.W., Eggleton, R.A. (Eds.), *Clays: Controlling the Environment*, Proceedings of the 10th International Clay Conference. Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne, pp. 137–144, 1995.

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

LEE, J.J., CHOI, J., PARK, J.W., Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organo-bentonite. *Chemosphere*, **49: 1309, 2002.**

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

LUHMER, M.; D'ESPINOSE, J. B.; HOMMEL, H. ; LEGRAND, A. P., *Magnetic Resonance Imaging*, **14: 911, 1996.**

LUND, E., NISSEN, B., Low technology water purification by bentonite clay flocculation as performed in Sudanese villages: virological examinations. *Water Research*, **20: 37, 1986.**

MACKENZIE, K. J. D., and SMITH, M. E., *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series, vol. 6. Pergamon–Elsevier, Oxford. 2002.

MADSEN, M., SCHLUNDT, J., Low technology water purification by bentonite clay flocculation as performed in Sudanese villages: bacteriological examinations. *Water Research*, **23: 873, 1989.**

MAQUEDA, C. et al, Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68: 1220, 2007.**

MARCINIEC, Bogdan, et al., Silylation of silanols with vinylsilanes catalyzed by a ruthenium complex, *Tetrahedron Letters*, **49: 1310, 2008.**
MARCUS, Y., *Ion Solvation*, John Wiley, London, **1985.**

MCBRIDE, M.B., Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., de Boedt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer, Dordrecht, pp. 149–175, 1991.

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

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

NEUMANN, M. G.; et. al.; Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa, *Química Nova*.**23: 818, 2000.**

NEWMAN, A.C.D. *Chemistry of Clays and Clays Minerals*, Longman Scientific Technical, London, **1987**.

OKADA, Kiyoshi et al., Preparation of porous silica from chlorite by selective acid leaching, *Applied Clay Science*, **30: 116, 2005**.

OKADA, Kiyoshi; et al, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262: 179, 2003**.

OLSEN, A., Low technology water purification by bentonite clay and moringa oleifera seed flocculation as performed in Sudanese villages: effects on schistosoma mansoni cercariae. *Water Research*, **21: 517, 1987**.

OVADYAHU, D. et al.; Mechanochemical adsorption of phenol by tot swelling clay minerals. II. Simultaneous DTA and TG study. *Journal of Thermal Analysis*. **51: 431, 1998**.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; et al, Modification of the thermal dehydroxylation of antigorite by ultrasound treatment, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005

POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A.; JUSTO, A.; and BALEK, V., *Clays Clay Miner.*, **50: 791, 2002**.

PAIVA, Lucilene Betega de, MORALES, Ana Rita, DÍAZ, Francisco R. Valenzuela Organoclays: Properties, preparation and applications, *Applied Clay Science*, **42: 8, 2008**.

ROBERTSON, R.H.S., *Fuller's Earth: A History of Calcium Montmorillonite*. Volturna Press, Hythe, Kent, 1986.

ROULIA, Maria and VASSILIADIS, Alexandros A.; Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite Microporous and Mesoporous Materials, **116: 2008, 732.**

RUIZ-HITZKY, E., Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio-inspired systems. *The Chemical Records*, **3: 88, 2003.**

RUIZ-HITZKY, E., 2004. Organic-inorganic materials: from intercalations to devices. In: Gómez-Romero, P., Sánchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Chapter 2. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 15–49.

WALKER G. F., The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Miner.* **4: 101,1956.**

WEN, Xiu-fang, et al, Study of the physicochemical properties of silica powder and the stability of organic–inorganic hybrid emulsion in the presence of ethanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **327: 103, 2008.**

WU, J., LAIRD, D.A., THOMPSON, M.L., Sorption and desorption of copper on soil clay components. *Journal of Environmental Quality*, **28: 334, 1999.**

1.

WYPYCH, F. et al, Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures, *Journal of Colloid and Interface Science*, **283: 107, 2005.**

SILVERTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons Inc., 2a ed., New York, **1990.**

SANZ, J. and SERRATOSA, J. M., ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS-NMR Phyllosilicates, *J. Am. Chem. SOC.* 1984, *106*, 4790-4793.

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

SOUZA, P. S.; *Tecnologia das Argilas*, Ed. da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, **1975.**

SCHEIDEGGER, A.M., SPARKS, D.L., A critical assessment of sorption–desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, **161: 813,1996.**

STOCKMEYER, M., KRUSE, K., Adsorption of zinc and nickel ions and phenol and diethylketone by bentonites of different organophilicities. *Clay Minerals*, **26: 431, 1991.**

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, **30: 667, 2007.**

TEMUJIN, J; OKADA, K.; OKADA, K. J.D., Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Applied Clay Science* 22 (2003) 187– 195.

TILLER, K.G., Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Naidu, R., Kookana, R.S., Oliver, D.P., Rogers, S., McLaughlin, M.J. (Eds.), *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Kluwer, Dordrecht, pp. 1–27, 1996.

VENGRIS, T.; BINKIENE, R.; SVEIKAUSKAITE, A.. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Applied Clay Science*, **18: 183, 2001.**

YONG, R.N., WARKENTIN, B.P., PHADUNGCHWIT, Y., GALVEZ, R., Buffer capacity and lead retention in some clay minerals. *Water, Air and Soil Pollution*, **53: 53, 1990.**

YUE, Qin-Yan, et al., Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes, *Applied Clay Science*, **35: 268, 2007.**

ZANG, Yangling, et al; Synthesis, characterization and thermal stability of different polystyryl quaternary ammonium surfactants and their montmorillonite complexes, *Thermochimica Acta*, **474: 2008, 1.**

ZHANG, Jinguo; GUPTA, Rakesh K.; WILKIE, Charles A.; Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites, *Polymer*, **47: 4537, 2006.**

ZHU, Lizhong, et al., Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organocomposite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **315: 191, 2007.**