

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
E QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

**Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-
orgânicos formados a partir da reação de
silanização da vermiculita**

Aluna: Ana Paula de Melo Alves

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

João Pessoa,
29 de julho de 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E
QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

**Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos
formados a partir da reação de silanização da vermiculita**

Aluna: Ana Paula de Melo Alves

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

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

João Pessoa,
29 de julho de 2005

A474s Alves, Ana Paula de Melo

Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-
orgânicos formados a partir da reação de
silanização da vermiculita/Ana Paula de Melo Alves.- João
Pessoa, 2005.

75p.

Orientadora: Maria Gardênia da Fonseca

Dissertação (Mestrado) –UFPB/CCEN

1.Química Inorgânica 2.Vermiculita 3. Silanização 4.
Híbridos inorgânico-orgânicos

Resumo

Titulo: Síntese e Caracterização de Híbridos Inorgânico – Orgânicos Formados a partir da reação de Silanização da Vermiculita

Autor (a): Ana Paula de Melo Alves

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

Palavras - chaves: Inorgânica; híbridos inorgânicos-orgânicos; vermiculita; silanização

Vermiculita na forma monoiônica foi modificada orgânicamente com três agentes sililantes nitrogenados e com o cloropropiltrimetóxisilano. A vermiculita cloropropil sofreu reações subseqüentes com diaminas de cadeia crescente $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, com $n = 2, 4$ e 6 . A vermiculita original e os híbridos derivados foram caracterizados por diversas técnicas como análise elementar, termogravimetria, difração de Raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Os materiais obtidos foram utilizados como novos adsorventes para cobre em solução aquosa em diferentes pHs. Os dados da análise elementar mostraram que à medida que o número de carbonos aumenta na cadeia orgânica ocorre uma diminuição na quantidade de grupos orgânicos imobilizados na vermiculita. Baseados no teor de nitrogênio nas amostras, o número máximo de grupos orgânicos ancorados foi $0,96 \text{ mmol g}^{-1}$. Esses resultados foram concordantes com os dados de termogravimetria. Os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho confirmaram a imobilização dos agentes silantes e as diaminas pelo surgimento de novas bandas atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C-H visualizados em 2942 e 2877 cm^{-1} . Os dados de DRX indicaram um processo de modificação apenas na superfície, sendo a estrutura cristalina original mantida. Os híbridos obtidos pela reação entre vermiculita cloropropil e as diaminas foram pelas outras técnicas. A quantidade de grupos aminos foi superior que aquela obtida por silanização. Esses novos híbridos apresentaram maior eficiência que a vermiculita natural na adsorção de cobre em solução aquosa em ampla faixa de pH.

Abstract

Title: Syntesis and characterization of inorganic-organic hybrids formed by silaization of vermiculite

Author (a): Ana Paula de Melo Alves

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

Palavras - chaves: Inorganic; Inorgânico-organic hybrids; Vermiculite; Silylation.

Monoionic vermiculites were organically modified with three aminated silylating agents and chloropropyltrimethoxysilane. Chloropropyl vermiculite reacted subsequently with the sequence of diamines $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, where $n = 2, 4$ and 6 . The precursor vermiculite and derived hybrids were characterized by some techniques such as elemental analysis, thermogravimetry, X-Ray diffractometry and infrared spectroscopy. The set of modified materials was applied as new adsorbents for copper in aqueous solutions in different pH. Elemental analysis data suggest that the number of the organic chain. Based on nitrogen content in all sample, the maximum number of pendant moles of organic groups in the vermiculites hybrids was calculated as $0,96 \text{ mmol g}^{-1}$ for hybrids, respectively. These results were in concordance with thermogravimetric data. X-ray diffraction patterns suggested that original crystallinity of matrix was maintained and the immobilization occurs only in surface of vermiculite. Infrared spectroscopy data confirmed the immobilization of silylating agents and diamines by presence of new absorption bands attributed to asymmetric and symmetric C-H stretching visualized at 2942 e 2877 cm^{-1} . The hybrids obtained by reaction between chloropropyl vermiculite and diamines were confirmed by other adopted techniques. The quantity of anchored amino groups was higher than that observed for hybrids synthesized by silanization. The new hybrids adsorb divalent copper cations, more effectively at wide range of pH, from aqueous solution, with content of adsorption was higher than in native vermiculite.

*“A verdadeira ciência descobre a Deus
À espera atrás de cada porta.”*

-Papa Pio XII

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Paulo Xavier e Zélia, que mim dedicam todo o amor e oração desse mundo. As minhas irmãs Regina e Érika a quem tanto amo.

Agradecimentos

A Deus por sua eterna bondade e paciência comigo.

A meus pais por serem meus guardiões nessa vida e por mim ensinarem os verdadeiros valores da vida. A minhas irmãs pela paciência e amor.

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

Aos professores Luiza Nobuko Hirota Arakaki e ao José Geraldo de Paiva Espínola pela colaboração na realização deste trabalho. Ao professor Severino Francisco de Oliveira pela orientação na realização do estágio à docência e pela amizade.

Aos amigos Edson Filho, Kaline, Albaneide e Cássio por mim ensinarem a ser uma pessoa melhor e por tornarem a pesquisa mais divertida.

Aos amigos Laqueanos Alessandra, Marcio, Edilene, Pablo, Uri, Simone, Ricardo, Sergio e Pedro pelas festas e risadas dadas durante o último ano. Aos amigos Marcelo e a Soraia e Samara apesar, de insistirem em mim chamar de Nina.

A todos que fazem ou já fizeram parte do LCCQS: Edson, Kaline, Albaneide, Cássio, Ricardo, Oberto, Michele, Ramon, André, Victor, Vera, Claudia e Jackeline.

A André pela ajuda na realização da parte experimental deste trabalho.

Aos amigos Jandro, Julio e Andressa pela paciência (especialmente) e por mim fazerem companhia no laboratório nos fins de semana. A Waleska, Marcia e Patrícia por serem realmente minhas amigas. A Bruno Guedes por fazer parte da minha vida.

Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/UNICAMP na pessoa do professor Cláudio Aioldi e do Aluno Edson Filho.

ÍNDICE

1.0 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	17
1.2 Revisão literária.....	18
1.2.1 Silicatos.....	18
1.2.1.2 Argilas.....	23
1.2.1.3 Argilas Catiônicas - Propriedade físico-químicas.....	24
1.2.1.3.1 Área superficial.....	25
1.2.1.3.2 Acidez.....	25
1.2.1.3.3 Troca iônica.....	27
1.2.1.4 Vermiculita.....	31
1.2.2 Modificação química da superfície.....	33
1.2.3 Aplicações.....	42
2.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
2.1 Reagentes.....	47
2.2 Purificação de solventes e reagentes.....	49
2.3 Purificação da vermiculita.....	50
2.3.1 Eliminação da matéria orgânica.....	50
2.3.2 Eliminação dos óxidos de ferro.....	51
2.3.3 Argila monoiônica.....	51
2.4 Rota de Síntese da Vermiculita Modificada Organicamente com SIL1, SIL2 e SIL3.....	51
2.5 Rota de Síntese da Vermiculita da Cloropropil (V-Cl).....	53
2.5.1 - Rota de Modificação da Cloropropil Vermiculita.....	54

2.6 Ensaio de adsorção de cobre a diferentes pH nos híbridos.....	54
2.7 Caracterizações.....	55
2.7.1 Difração de Raio-X.....	55
2.7.2 Análise elementar.....	55
2.7.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	55
2.7.4 Análise Térmica.....	56
2.7.5 Determinação da Capacidade de troca Catiônica da Vermiculita.....	56
2.7.6 Determinação de Cloro no sólido V-Cl.....	59
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
3.1 Caracterização.....	59
3.1.1 Análise Química da Vermiculita Original.....	59
3.1.2 Análise elementar.....	60
3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	65
3.1.4 Difractometria de Raios-X.....	68
3.1.5 Análises térmicas.....	71
3.2 - Ensaio de adsorção de cobre a diferentes pH nos híbridos.....	73
4.0 CONCLUSÕES.....	77
5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4	19
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).....	22
Tabela 1.3. Acidez (através de titulação com a butilamina) de algumas argilas.....	26
Tabela 1.4 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais determinada pelo método de saturação com o cátion amônio [9].....	31
Tabela 2.1 Condições dos diversos ensaios na reação de vermiculita com silanos.....	53
Tabela 3.1- Resultado da análise química da vermiculita natural.....	60
Tabela 3.2 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), número de grupos intercalados (Nf) e relação molar C/N experimental (teórica) dos materiais modificados em concentrações de saturação.....	61
Tabela 3.3 - Análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e número de grupos orgânicos (Nf) dos materiais modificados.....	63
Tabela 3.4- Número de grupos orgânicos ancorados (Nf) de todos os materiais modificados.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Constituintes dos filossilicatos a) Visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.....	19
Figura 1.2- Representação do arranjo de filossilicato 2:1.....	20
Figura 1.3- Representação esquemática de uma reação de troca iônica[2].....	28
Figura 1.4 - Estrutura idealizada da vermiculita.....	32
Figura 1.5 - 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.....	39
Figura 1.6 - Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.....	39
Figura 2.1 Fluxograma de reação da modificação de Sil_0 com os agentes sililantes Sil_1 , Sil_2 e Sil_3	52
Figura 2.1 Aparato utilizado nas reações de modificação da vermiculita.....	52
Figura 3.1 - Estrutura sugerida para as modificações químicas, a partir da reação de silanização com superfície da vermiculita com Sil_1	62
Figura 3.2 - Estruturas sugeridas para as modificações químicas ocorrendo na superfície da vermiculita 1. Reação de silanização com cloropropiltrimetoxissilano e 2. Reações subseqüentes com etil-, butil- e hexil-diaminas envolvendo a vermiculita cloropropil.....	64

Figura 3.3 - Espectros na região do IV da vermiculita pura (a) e modificada com os silanos SIL1 (b), SIL2 (c), SIL3(d).	65
Figura 3.4 - Espectros na região do IV da vermiculita natural (a), modificadas com cloropropiltrimetoxissilano (b) sofrendo reações subsequentes com etilenodiamino (d), butildiamino (c) e hexildiamino (d).....	64
Figura 3.5. Difratoograma de Raios-X da vermiculita.....	69
Figura 3.6 - Difratomia de Raios-X das vermiculitas silanizadas (a) Ver 1 (b) Ver 2, (c) Ver3, (d) Vet, (e) Vbut, (f) Vhex.....	70
Figura 3.7 - Ilustração mostrando a silanização superficial da vermiculita Ver3.....	71
Figura 3.8 - Dados de termogravimetria da - (a) vermiculita, - (b) vermiculita cloropropil, - (c) vermiculita propiletlenodiamino, - (d) vermiculita propilhexildiamino e - (e) vermiculita propilbutildiamino.....	72
Figura 3.9 - Efeito do pH na adsorção de cobre em solução aquosa sobre os sólidos Ver1, Ver2 e Ver3, a 298 K e 1 atm.....	73
Figura 3.10 - Comparação da adsorção de cobre em solução aquosa sobre vermiculita puras e suas formas modificadas a vários pH, 298 K e 1 atm.....	74
Figura 3.11- Resultados de adsorção de cobre (II) em solução aquosa a 298,15 K sobre a vermiculita original e suas formas modificadas com grupos amina.....	75

Capítulo I

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

“E Deus criou o homem do barro da terra...” [1]

O trecho da bíblia evidencia como é antigo o conhecimento das argilas pelo homem. Há mais de dez mil anos encontramos vestígios da utilização das argilas pela humanidade, a fabricação de objetos é uma de suas mais antigas manifestações, seja como “barro moldado seco ao sol”, seja como “barro cozido ao fogo” [2].

Os minerais argilosos têm sido extensivamente estudados por um grande número de pesquisadores. A ocorrência natural desses minerais como componente do solo, e também em grandes depósitos mineralogicamente puros, aliada às suas propriedades bastante peculiares, justificam o estudo desses compostos tanto do ponto de vista ambiental, quanto do ponto de vista tecnológico [3].

Os minerais argilosos são os principais representantes dos silicatos lamelares, nestes compostos a substituição isomórfica gera uma carga negativa permanente que varia de material a material. Esta carga é equilibrada naturalmente através de cátions presentes entre as lamelas. Em algumas circunstâncias os cátions 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 [4, 5,6].

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais

híbridos inorgânico-orgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânico e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. As argilas tornaram-se bons precursores para produção desses novos materiais devido as suas propriedades mecânicas e térmicas combinando a estabilidade térmica e química destes materiais, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos orgânicos e polímeros orgânicos.

A reação 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 [7]. Esse tipo de abordagem tem despertado importância tanto em termos de pesquisa básica como em termos de potencialidade de utilização dos compostos obtidos. Dentre as diversas superfícies, óxidos metálicos como a sílica gel tem-se destacado, sendo sua química de modificação bastante explorada [7,8]. Por outro lado, inúmeros materiais hidroxilados, dentre estes os silicatos, podem ser utilizados.

A síntese de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos normalmente é feita por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado à superfície do material ou/e 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 [7]. A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica como altas estabilidades térmica e mecânica, resistência a solventes

e ácidos, com aquelas 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[7].

Nessa direção o propósito do presente trabalho de pesquisa é a obtenção de organovermiculita através da reação de silanização utilizando-se agentes sililantes nitrogenados de cadeia crescente e derivados do cloro propil. Reações subseqüentes com aminas alifáticas de cadeia aberta também serão avaliadas. Nesse estudo serão estabelecidas as condições de reação, sendo os materiais obtidos aplicados para adsorção de cobre em solução aquosa, cujos resultados serão comparados aos obtidos para vermiculita pura.

1.1 Objetivos

O presente trabalho dedica-se à síntese de híbridos inorgânicos–orgânicos por reações de silanização da vermiculita e a obtenção da cloropropil vermiculita que foi submetida a reações subseqüentes com aminas alifáticas.

Os objetivos específicos são:

- Síntese de matrizes de vermiculita modificados organicamente com agentes sililantes nitrogenados onde um estudo sistemático das condições de reação dos materiais foi avaliado.
- Síntese de uma matriz precursora de vermiculita modificada organicamente com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano, onde um estudo sistemático das condições de reação dos materiais foi avaliado.
- Obtenção de materiais híbridos de vermiculita partindo da reação do sólido precursor cloropropil vermiculita e os compostos nitrogenados etil, butil e hexildiaminas em que também foi realizado um estudo sistemático das condições de reação.
- Caracterização dos produtos pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e difração de Raios-X.
- A aplicação de novos materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa, nessa direção foi realizado um ensaio em vários pH com cobre em solução aquosa .

1.2 Revisão literária

1.2.1 Silicatos

A classe mineral dos silicatos é de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação [9]. 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 condições de origem dos silicatos e esse grau de polimerização [9]. Dependendo desta propriedade de polimerização e da amplitude da participação de 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 [9]. 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, os quais são mais extensamente investigados. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos como Fe, Ca, Na, K e outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa [10].

Tabela 1.1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO₄

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO ₄
Nesosilicatos	Isolados
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Compõe essa estrutura grupos de composição $[T^{n+}O_4]^{n-8}$, sendo que T representa um cátion em coordenação tetraédrica normalmente Si⁴⁺, Al³⁺ ou Fe³⁺, que estão unidos entre si formando uma camada tetraédrica. A camada tetraédrica está constituída por hexágonos formados de 6 tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres, apontando no mesmo sentido conforme a figura 1.1.

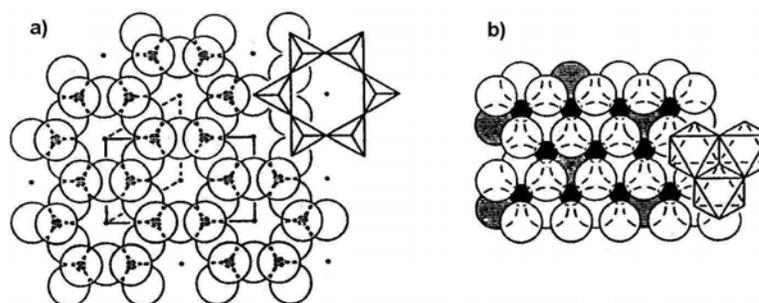


Figura 1.1 – Constituintes dos filossilicatos a) Visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.

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

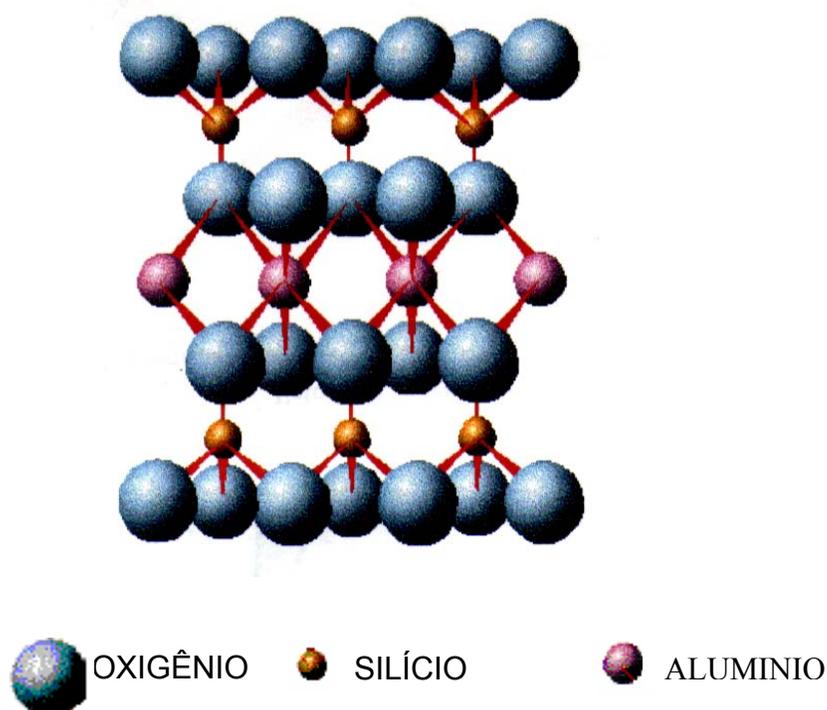


Figura 1.2- Representação do arranjo de filossilicato 2:1 [11].

O plano comum de junção entre as camadas tetraédricas e octaédricas consiste de oxigênios axiais e grupos OH não compartilhados. Porém, em algumas espécies o íon fluoreto pode substituir o grupo OH. Nos filossilicatos, a maior parte possui hidroxilas e as peculiaridades estruturais associadas com esse íon são de enorme importância para a determinação de suas propriedades. Os cátions octaédricos mais comumente encontrados nestes tipos de

compostos são Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , mas outros cátions como Li^+ , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} também podem ocorrer em algumas espécies [11-14].

A ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos [11]. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo van der Waals.

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

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

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 [14].

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)

Tipo	Grupo	Subg	Esp
1:1	Serpentina-caulin x~0	Serpentina caulin	Crisotila, antigorita Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita x~0	Talco Pirofilita	Talco, willemseita Pirofilita
	Esmectita X~0,2-0,6	Saponita Montmorillonita	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidelita
	Vermiculita X~0,2-0,6	Trioctaédrica Dioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
	Mica x~1	Trioctaédrica Dioctaédrica	Biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Mica x~2	Trioctaédrica Dioctaédrica	Clintonita Margarita
	Clorita X~variável	Trioctaédrica Dioctaédrica Di, trioctaédrica	Chamosita Donbassita Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita X~variável	Sepiolita Paligorskita	Sepiolita Paligorskita

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 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, céσιο e amônio derivados de ácidos carboxílicos [14]. Posteriormente, as intercalações de compostos orgânicos tais como uréia, formamida, metilformamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e hidrato de hidrazina também foram conseguidas [15-21]. No Brasil, um excelente trabalho foi descrito recentemente envolvendo a intercalação e exfoliação nesse filossilicato com uréia [22].

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. Desse modo, uma grande diversidade de reações e, portanto, novos materiais podem ser explorados.

1.2.1.2 Argilas

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 [9]. As argilas podem ser selecionadas em duas grandes classes [23]: Argilas catiônicas (ou argilominerais), encontrados na natureza, e argilas aniônicas (ou hidróxidos duplos lamelares, HDL), mais raros na natureza, mas relativamente simples e barata de sintetizar em laboratório [24,25]. 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 [23], enquanto as argilas aniônicas são normalmente sintéticas [24, 25, 26].

Considerando que devido às restrições ambientais como também a otimização do processo tem requerido a substituição de ácidos líquidos e bases através de catalisadores sólidos mais satisfatórios. As argilas catiônicas e aniônicas 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. As aplicações promissoras aparecem continuamente na literatura e em áreas novas e inesperadas, levando-se em conta as possibilidades de melhoria tecnológica destes materiais, com a transição de estruturas bi para tridimensionais pela preparação de argilas pilarizadas e a formação de híbridos orgânico-inorgânicos.

1.2.1.3 Argilas Catiônicas - Propriedades físico-químicas

As argilas catiônicas por serem facilmente encontradas na natureza e serem de relativa facilidade na sua manipulação formam uma classe de grande interesse para pesquisa de novos materiais.

1.2.1.3.1 Área superficial

As principais propriedades que apontam o uso deste material para inúmeras aplicações, em especial para catálise são devido a sua composição e tamanho de partícula [27-29]. A área de superfície de BET determinada por adsorção de nitrogênio diminui com o aumento do tamanho de partícula, entretanto só a área de superfície externa é acessível ao nitrogênio e, até mesmo menos, para moléculas maiores, o que dificulta sua determinação. Além disso, são encontradas diferentes áreas superficiais de acordo com o procedimento de secagem e, principalmente, o tipo de cátions trocáveis.

1.2.1.3.2 Acidez

As camadas de aluminossilicatos negativamente carregadas são bases conjugadas de oxiácidos (usualmente fortes) estendendo infinitamente em duas dimensões, e semelhante a oxiácidos inorgânicos, as superfícies de argilas também podem ser fortemente ácidas [31], uma vez que as moléculas de água coordenadas aos cátions podem estar dissociadas devido ao efeito de polarização dos mesmos. Portanto a concentração de cátions trocáveis na superfície é responsável pela acidez de Brønsted, definida como habilidade da superfície para doar prótons [32].

Da mesma forma que um ácido molecular de Lewis, um sítio ácido de Lewis sobre a superfície é um sítio que tem um orbital não ocupado com grande afinidade por um par de elétrons, de tal forma que se obtém um decréscimo em energia quando um desses sítios compartilha um par de elétrons doado por uma molécula (base adsorvida).

Em alguns casos os sítios ácidos de Lewis e Brönsted podem estar relacionados à presença ou não de água na superfície:



onde L^+ , o ácido de Lewis, um cátion na superfície, compartilha uma par de elétrons do íon OH^- , proveniente da molécula de água. O próton remanescente, H^+_{ads} , está adsorvido sendo, porém, facilmente removível [33].

Nos argilominerais, encontramos sítios com caráter ácido Brönsted e Lewis: o primeiro é relativo aos grupos de OH externos, enquanto os sítios de Lewis são encontrados no centro de coordenação do íon de Al^{3+} , quando o Al^{3+} substitui os íons de Si^{4+} nas folhas de tetraedros. A força dos sítios de Brönsted pode ser determinada por indicadores de Hammett, titulação de butilamina ou espectroscopia na região do infravermelho usando moléculas sondas, como a piridina [29,34]. Nesse procedimento há uma correlação direta entre força ácida e composição da argila (tabela 2). Registros na literatura referem-se à síntese de uma argila superácida cuja acidez de Hammett varia de -13.2 a -12.7 [35,36]

Tabela 1.3. Acidez de algumas argilas obtidas por titulação com a butilamina [29, 37-38].

Argila	H_0
Na^+ -montmorinolita (0.04 meq g^{-1})	$-3.0 < H_0 < +1.5$
NH_4^+ -montmorinolita	$-3.0 < H_0 < +1.5$
H^+ -montmorinolita (0.65 meq g^{-1})	$-8.2 < H_0 < -5.6$
Argila tratada com ácido	< -8.2

O valor da titulação dos sítios ácidos através de butilamina sempre é mais baixo que a capacidade de troca catiônica CTC (0.98 meq g^{-1} para a montmorinolita), mostrando que em solventes apolares o espaço interlamelar não está completamente disponível para a reação. Além disso, a uma diminuição da acidez da superfície com o aumento do teor de água residual na argila, com uma extensão relacionada à natureza dos cátions trocáveis [29]. Por outro lado, muitas argilas sofrem um expressivo inchamento na presença de água com um aumento entre as camadas elementares até desestruturação do agregado e a transformação da suspensão original em um gel. No entanto, usando solventes polares há um aumento significativo no espaço interlamelar tornando os sítios acessíveis a substratos orgânicos.

Não só os sítios ácidos, mas também os sítios que sofrem oxidação podem ser localizados nas extremidades ou no interior da estrutura. Os sítios ácidos podem ser identificados como os íons Al^{3+} , que conferem caráter ácido de Lewis a estes sítios, [39], enquanto os íons de Fe^{3+} octaédricos são facilmente acessíveis à reação de redox [40-42]. A oxidação dos íons de ferro octaédricos da estrutura são considerados como um passo importante no desgaste de micas para vermiculita [43]. Além disso, propriedades de redox podem ser induzidas pelos cátions trocáveis, como Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} ou Ru^{3+} [44,45].

1.2.1.3.3 Troca iônica

Os argilominerais exibem uma capacidade de sofrer troca de íons, isto é, há íons fixados na superfície e entre as camadas e dentro do retículo cristalino que podem ser trocados, numa reação química, por outros íons presentes em uma solução aquosa, sem que isso venha trazer uma modificação de sua

estrutura cristalina (Figura 1.3). A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem grandemente nas suas propriedades físico-químicas direcionando-os para aplicações tecnológicas específicas. As propriedades plásticas e outras podem ser modificadas pela troca do íon adsorvido. Estes íons podem ser orgânicos e/ou inorgânicos [9].

As interações da superfície da argila com moléculas orgânicas também dependem de seu caráter hidrofílico/hidrofóbico. Uma interação fraca impede qualquer passo catalítico, enquanto uma interação muito forte dos produtos orgânicos com a superfície provoca uma dessorção muito lenta ou impossível. Conclui-se que natureza de hidrofílico/hidrofóbico da superfície pode ser manipulada por uma escolha apropriada dos cátions trocáveis [46].

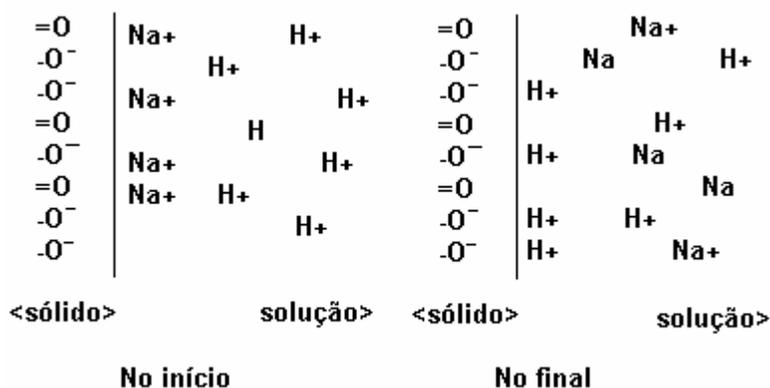


Figura 1.3-Representação esquemática de uma reação de troca iônica [2].

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar [11]. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas

cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais.

A CTC é relacionada ao tamanho de partícula e a fórmula estrutural. A fórmula estrutural dá a quantidade de carga negativa da lamela por unidade de cela devido à substituição isomórfica. As extremidades das estruturas da lamela dos cristais possuem grupos OH que podem contribuir ao CTC. Esta contribuição depende do tamanho cristalito, pH e do tipo de cátion trocável podendo alcançar, por exemplo, 10% da CTC total para partículas de 100 nm. Obviamente, a determinação da densidade da carga da lamela (o CTC por unidade de superfície) está sujeita às mesmas dificuldades do CTC e das determinações de área de superfície, embora um valor de cerca de $1 \text{ e}^- \text{ nm}^{-2}$ foi informado como média para esmectitas [30].

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material [11].

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação [47]. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação [48].

No caso de cátions monovalentes, a seletividade segue a seguinte sequência: $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Para cátions bivalentes a sequência é a seguinte: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. O íon K^+ , de diâmetro 2,66 Å, ajusta-se bem às cavidades do arranjo hexagonal dos átomos de oxigênio de 2,80 Å de diâmetro ficando, desta forma, fortemente preso no arranjo. Na ilita, depois de sua secagem, o potássio fixa-se quase irreversivelmente, sendo este fato muito importante para a adubação de solos agrícolas [9].

Como a remoção de metais pesados pelo processo de troca iônica depende diretamente da CTC do aluminossilicato, a medida da capacidade de troca de um aluminossilicato é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de extração de metais.

A tabela 1.4 mostra a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais, determinada pelo método de saturação com o cátion amônio [9]. A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral.

Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na região interlamelar, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al octaedricamente coordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa. A comparação das curvas de neutralização das formas ácidas da caulinita e da montmorilonita evidenciou a diferença de acidez desses argilominerais.

Tabela 1.4 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais determinada pelo método de saturação com o cátion amônio [9]

Argila	CTC (meq/100g de argila)
Caulinita	3 – 15
Haloisita 2H ₂ O	5 – 10
Haloisita 4H ₂ O	10 – 40
Ilita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Sepiolita-atapulgita	20 – 35
Esmectita	80 – 150
Montmorilonita	80 – 200
Vermiculita	100 – 150

1.2.1.4 Vermiculita

A vermiculita é um filossilicato que pode ser considerado como micas trioctaédricas que sofreram um “inchamento” com a substituição do Si⁴⁺ por Al³⁺ nas camadas tetraédricas, e o Fe³⁺ e Al³⁺ para substituições de Mg²⁺ nas camadas octaédricas. Eles constituem minerais intermediários na sucessão de desgaste natural de micas para esmectitas, com um valor de carga lamelar negativa também intermediário entre as micas e esmectitas, 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 inchação parciais [49].

A fórmula estrutural da cela unitária da vermiculita é $(Mg,Ca)_{0.7}(Mg,Fe,Al)_{6.0}[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_4 \cdot 8H_2O$, onde Mg^{2+} ou Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis [9]. 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 4 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.

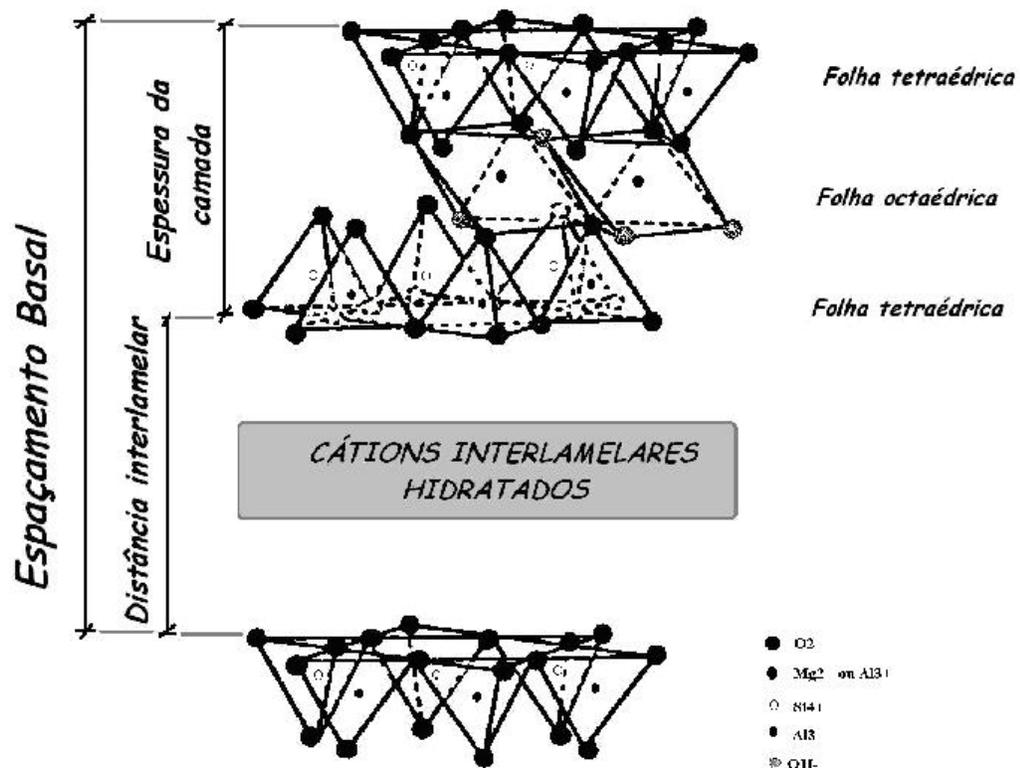


Figura 1.4 - Estrutura idealizada da vermiculita

Estão ilustrados também a distância interplanar basal destes compostos, bem como a espessura da camada e distância interlamelar.

1.2.2 Modificação química da superfície

O desenvolvimento das pesquisas de híbridos orgânico-inorgânicos, acelerou-se desde a década de 80, destacando-se a preparação de géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos [50]. A obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos parte do ancoramento ou imobilização de componentes orgânicos na superfície inorgânica e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais.

Quando ocorre a modificação da superfície de um polímero sólido, o agente que provoca a imobilização ou ancoramento favorece a formação de ligações, através de uma reação simples ou uma seqüência de reações. Neste processo o agente interage com os centros ativos da superfície sólida, que normalmente é recoberta por grupos hidroxilas, que permitem a formação de ligação de maneira covalente. A fixação de moléculas orgânicas na superfície de suportes sólidos, utilizando-se reações adequadas, na maioria das vezes propicia novas e vantajosas propriedades, no geral bem diferenciadas daquelas originais do suporte de partida. Desta forma, a molécula imobilizada carrega consigo os centros básicos que se desejam e assim aumentam a capacidade de adsorção desses materiais, o que favorece a extração de íons metálicos em solução, podendo ainda adquirir uma especificidade em relação a um determinado íon metálico e reduzir o tempo de equilíbrio de sorção desses cátions [51].

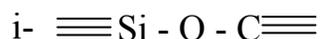
As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que

depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios [51].

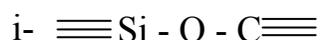
A modificação da superfície de sólidos está largamente relacionada, com o caso mais específico da sílica gel e uma variedade de métodos tem sido aplicada para obter as superfícies com propriedades específicas [52], não só no desenvolvimento reacional, mas também no uso das aplicabilidades. De qualquer maneira, os princípios sintéticos utilizados com a sílica gel são também igualmente empregados em outros polímeros inorgânicos, como os argilominerais [53] e em polímeros orgânicos, como é o caso de polissacarídeos quitosana [54] e celulose [55]. Algumas aplicações merecem destaque como no uso em catálise [56], na pré-concentração de traços de espécies químicas presentes em solução [57], como fase estacionária em separações cromatográficas [58], como trocadores iônicos [59] e sensores [60]. A escolha do método de obtenção dos materiais 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 em aplicações superiores à matriz precursora.

Como agentes modificadores de superfície têm-se os mais variados tipos de moléculas orgânicas e até inorgânicas, entre os quais podem ser citados enzimas [61], aminas [62], fosfatos [63], cetonas [64], ácidos carboxílicos [55], óxidos [56], tiol [65] grupos com mais de um grupo funcional ancorado [66]. Com a introdução desses grupos orgânicos o caráter hidrofílico do material pode ser alterado. Tal alteração pode chegar a mudar o caráter hidrofílico para completamente hidrofóbico, o que depende do tipo de grupo que for ancorado. As modificações da superfície são planejadas tendo como base tanto os grupos funcionais existentes na superfície do sólido original, como o processo no qual a matriz resultante que será utilizada.

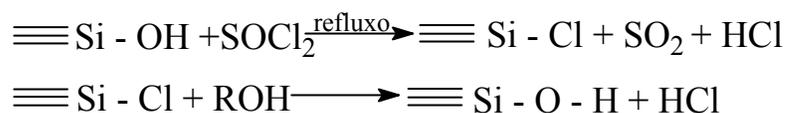
Como foi citado, os princípios de algumas reações de modificação de superfície utilizados na sílica gel, podem ser utilizados para outros materiais, sendo assim, se faz importante o estudo sobre os principais tipos de ligações obtidos quando as modificações da sílica gel acontece. Algumas das ligações covalentes entre a sílica e seus agentes modificadores estão descritos a seguir:



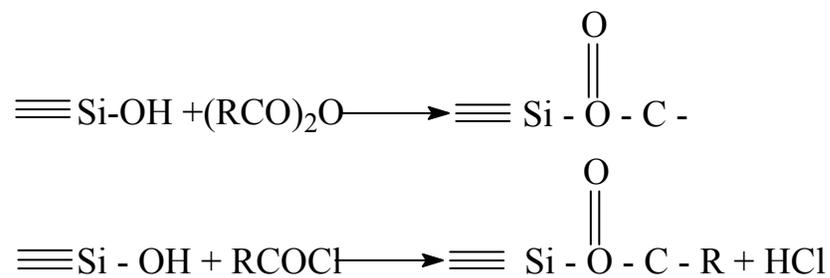
A estabilidade térmica, a estabilidade em relação à hidrólise, assim como a dificuldade em se obter as ligações seguem a ordem $\text{i} < \text{ii} < \text{iii}$.



Uma reação interessante de modificação de superfície é a cloração da superfície, porque devido à alta reatividade da ligação silício-cloro facilitando a ocorrência de reações subseqüentes. Esta reação induz a ligação i, quando após a cloração da superfície há a reação com o álcool. Vários autores usaram este procedimento clorando a superfície através da reação com cloreto de tionila (SOCl_2) [67].



A ligação do tipo i também pode ser produzida a partir da reação de esterificação realizada quando anidros ou cloretos de acilas reagem diretamente com os grupos OH [67].

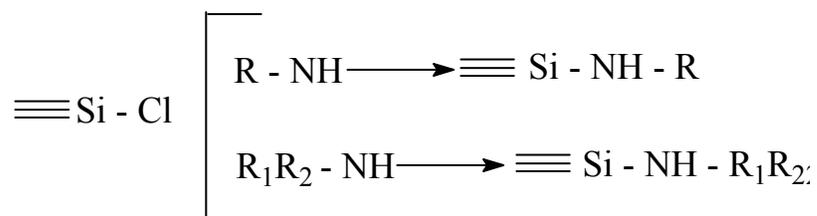
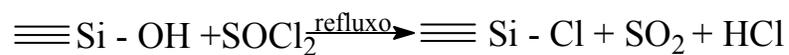


As matrizes resultantes da esterificação têm sido usadas como fase estacionária em cromatografia gasosa na separação de hidrocarbonetos C₁ a C₄ em cromatografia líquida na separação de aminas [68].

Matrizes com tal tipo de ligação, por serem facilmente hidrolizáveis [69,70], apresentam desvantagens com relação as suas aplicações em cromatografia líquida, isto porque a capacidade de retenção das matrizes diminui à medida que a hidrólise vai ocorrendo.



A obtenção deste tipo de ligação é precedida da cloração dos grupos da sílica gel, seguida da reação com uma amina primária ou secundária [70].

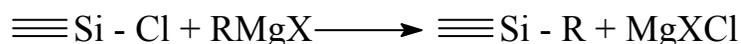


A cadeia carbônica dos radicais R ligados ao grupo amino pode conter grupos funcionais como COOH, NH₂, aromático [70], etc. As matrizes obtidas destas reações são estáveis na faixa de pH entre 4 e 8 e são utilizadas como fase estacionária em cromatografia líquida de alta pressão [68,70].



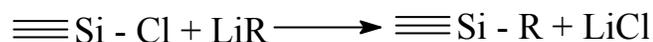
A formação deste tipo de ligação na superfície da sílica gel pode ser obtida através dos métodos descritos:

a- Tratamento da sílica clorada com um reagente de Grinard [69]



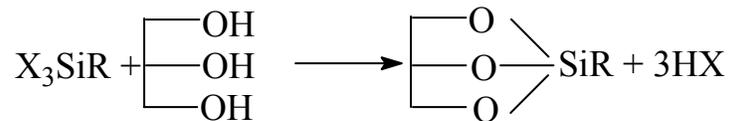
onde **X** é um halogênio e **R** é um radical orgânico.

b- Reação da sílica clorada com um orgâno-lítio



O excesso de reagentes usados nessas reações deve ser completamente retirados da matriz, isto porque a sílica gel hidroliza caso o pH do meio esteja acima de 9,0.

c- Um outro método de se obter a ligação, baseia-se no fato dos alcoxissilanos reagirem com os grupos hidroxilas, como a seguir [71,72];



esta reação é conhecida como silanização, sendo R um grupo organofuncional e X um grupo facilmente hidrolizável, como OR, NH₂, Cl, OCOR, etc.

Este método é bastante utilizado, tendo em vista que a reação se processa em temperatura moderada e produz ligações Si-C termicamente e hidroliticamente estáveis.

A reação de silanização consiste, portanto, no uso de um modificador que contém um determinado grupo orgânico como alquilalcoxissilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais [8] (Figura 1.5). Após esta etapa de silanização, um outro grupo orgânico poderá ser incorporado a uma matriz inorgânica. A cadeia silanizada poderá sofrer assim novas reações aumentando o número de espécies imobilizadas. Esse procedimento experimental tem sido utilizado na obtenção de sílica gel modificada, como também, de outros óxidos inorgânicos como MoO₂, SnO₂ e Al₂O₃ [73].

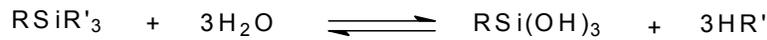
substrato por ligação hidrogênio. Uma representação da silanização em meio aquoso de um substrato por um organossilano contendo três grupos hidrolisáveis é mostrado na figura 1.6.

Freqüentemente, neste caso ocorre um extensivo grau de ligações cruzadas, produzindo uma multicamada de silano tridimensional na superfície, ao invés de uma cobertura de monocamada bidimensional. Estes estudos constataam que a silanização em múltiplas camadas resulta em produtos instáveis sob condições alcalinas de $\text{pH} = 7$. As coberturas em monocamada podem ser produzidas pela reação do substrato com organossilanos contendo apenas um grupo hidrolisável. No entanto, as superfícies resultantes ainda exibem algumas características do mineral precursor devido à presença de grupos hidroxilas remanescentes[8].

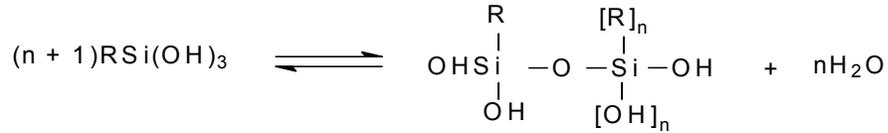
A silanização em meio aquoso é um método inconveniente por ser difícil controlar a extensão da oligopolimerização em solução, resultando em coberturas de superfície não reprodutíveis. Outros problemas envolvem o processo de cura em que as propriedades do substrato e as espécies em solução interagem com a superfície e influenciam na determinação das características da superfície modificada[8].

Um exemplo recente desse tipo de processo foi utilizado na obtenção de caolinita modificada com silanos de diferentes funcionalidades [73] e micas modificadas [74,75].

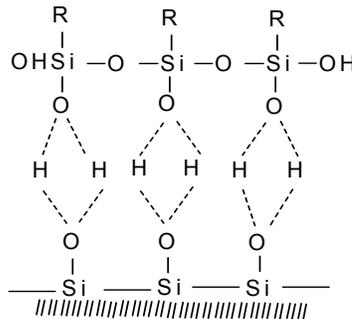
1. Hidrólise



2. Condensação



3. Ligação de hidrogênio



4. Formação da ligação

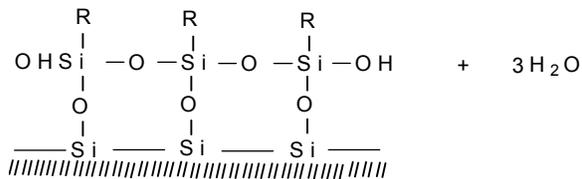


Figura 1.6 - Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.

(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 a que será submetida à amostra

poderá ser decisivo sobre a natureza do produto final [76]. Na literatura poucos trabalhos são citados envolvendo a silanização de filossilicatos nessas condições. Um trabalho recente é a modificação de crisotila com silanos aminados e subsequente reação com aldeídos [77].

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 [78,77]. 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.

1.2.3 Aplicações

Atualmente cerca de cem milhões de toneladas de argilas são utilizadas na obtenção de materiais cerâmicos e em materiais de construções, mas também, dependendo de suas propriedades específicas, como adsorventes [79], catalisadores [80] e suportes de catalisadores [81], trocadores iônicos[82], etc.

Do ponto de vista industrial, as argilas são principalmente utilizadas como adsorventes e catalisadores.

Os adsorventes são substâncias naturais com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral, as forças atrativas presentes entre o material adsorvedor e o adsorbato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química [83]. Podendo apresentar interações

adsorvedor e adsorbato de caráter químico específico e localizado ou ainda de caráter físico, não específico e deslocalizado.

Os materiais adsorvedores que freqüentemente são utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e algumas argilas. Em literatura pode-se observar, no entanto, muitos estudos sobre a utilização de adsorvedores não convencionais constituídos principalmente por compostos de ferro como a lama galvânica e a escória de alto-forno [83], na Tabela X são descritas a capacidade de adsorção de íons metálicos por alguns materiais adsorvedores.

Um material adsorvente eficiente possui uma área superficial em grande proporção e as argilas possuem naturalmente alta superfície e ainda podem ser ativadas utilizando tratamento ácido ou básico, que tem por finalidade aumentar as suas propriedades adsorptivas e catalíticas.

As argilas apresentam uma superfície hidrofílica. Como mencionado anteriormente, as argilas possuem cátions trocáveis entre as lamelas, pode-se introduzir nestes espaços, íons que apresentam hidrofobicidade. Desta maneira pode-se condicionar a superfície da argila para adsorver o tipo de substância desejada [85].

No aspecto das aplicações catalíticas envolve-se o uso de uma substância (catalisador) que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser, no entanto, consumida nela, podendo ser o processo homogêneo ou heterogêneo. No primeiro caso, o catalisador se dissolve no meio reacional (líquido ou gasoso), no segundo caso, o catalisador esta numa fase diferente da do meio reacional.

Um catalisador heterogêneo precisa possuir uma alta superfície, como nos adsorventes. Aliás, uma das etapas do processo catalítico é a adsorção dos

reagentes, e de um modo geral, quanto maior a quantidade adsorvida, mais eficiente tenderá a ser catálise.

A primeira aplicação industrial de argilas como catalisadores foi por volta de 1915. As esmectitas tratadas com ácido foram conhecidas por mais de cinquenta anos como catalisadores para processo Houdry, embora depois de 1964 elas foram substituídas pelas zeólitas, devido a sua melhor atividade e seletividade [87,28]. As aplicações catalíticas mais promissoras das argilas naturais ou modificadas estão no campo da química orgânica, que demonstram características específicas melhores, como a simples recuperação do catalisador, a relativa facilidade de manipulação das propriedades em condições experimentais moderadas que aumentam o ganho em seletividade de e/ou rendimento, etc. que podem ser ferramentas muito úteis para estabelecer desenvolvimento de novas tecnologias [27, 46, 89, 88]. Além disso, o tratamento ácido também pode ser usado para argilas de suporte para reações orgânicas e a ativação por microondas na ausência de solvente [90]. A alta reatividade se deve em parte à estabilidade do suporte das argilas para intensos campos de microonda e melhoria adicional pode ser possível com uso do suporte de argilas ácidas aperfeiçoadas.

O tratamento ácido nas argilas pode ser executado lavando-a simplesmente com um ácido mineral ou aquecimento durante um certo tempo a suspensão de argila em um ácido mineral (por exemplo a 368 K com 30% H_2SO_4) [91]. As condições de tratamento ácidas ótimas variam de uma argila para outra, enquanto dependendo da composição química, nível de hidratação, natureza do cátions trocável e, principalmente, reação condiciona: por exemplo, é relatado em um artigo [92] que algumas argilas naturais que têm Fe^{2+} e íons de Ti^{2+} na sua composição, demonstraram, depois de um tratamento para 45 min fervendo 2 M HCl, uma atividade catalítica em

alquilação de benzeno significativamente mais alta que a argila natural e de alguns materiais de referência (K10® ou KSF® como também alguns ácidos de Lewis suportados em K10®).

Montmorinólita K10® exibem uma relação alta de acidez Lewis/Bronsted, e promove eficientemente a reação de acrilato de metila com ciclopentadieno. A argila silanizada com trimetilclorosilano são catalisadores não tão eficientes, devido à diminuição no número de sítios ácidos. Este efeito é peculiarmente importante quando a silanização é realizado sob de atmosfera de argônio. Por outro lado, a hidratação da argila silanizada dá origem ao aparecimento de sítios com caráter ácido de Bronsted, capaz promover a reação. A eliminação de acidez de Lewis através de silanização demonstra o papel de grupos OH na argila [53]. Estes resultados demonstram como tratamentos diferentes modificam as propriedades das argilas direcionando-as para aplicações específicas.

Capítulo II

Parte experimental

2.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

2.1 Reagentes

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

- ✓ Reagentes utilizados na reação de silanização

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

-3-aminopropiltrimetoxissilano-



-propilietilendiaminotrimetoxissilano-



-propildietileno-triaminotrimetoxissilano-



-cloropropiltrimetoxissilano-



Reações subsequentes com a vermiculita cloropropil foram realizadas com as diaminas alifáticas, abaixo:

-etildiamina(Aldrich)

-butildiamina(Aldrich)

-hexildiamina (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 deionizada.

✓ Outros reagentes

-ácido clorídrico P. A (MERCK)

-peróxido de hidrogênio P.A (MERCK)

- cloreto de sódio P.A (CARLOS ERBA)
- nitrato de mercúrio II (MERCK)
- nitrato de cobre trihidratado (MERCK)
- tris(hidróximetil)-aminometano-THAM (MERCK)
- iodeto de potássio(CARLOS ERBA)
- bifitalato de potássio(MERCK)
- ácido acético-HAc (MERCK)
- acetato de sódio-AcNa (MERCK)

2.2 Purificação de solventes e reagentes

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

Método semelhante foi usado para purificação do xileno (MERCK) acrescentando-se o tratamento com sódio metálico por uma hora antes de ser refluxado e destilado. O xileno purificado foi conservado em vidro escuro.

2.3 Purificação da vermiculita

2.3.1 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. Materiais orgânica podem ainda produzir alargamento dos picos no difratômetro de raio X [15]. A matéria orgânica pode ser removida quimicamente utilizando um agente oxidante.

Inicialmente 200g da argila foi lavada com água e em seguida seca por dois dias a temperatura ambiente, em seguida foi adicionada a esta argila sob agitação, uma solução tampão de acetato de sódio pH 5,0, mantendo-se a agitação aqueceu-se a solução a temperatura de aproximadamente 313 K. Foi então adicionado 120 cm³ de peróxido de oxigênio 100 volumes, e manteve-se as condições por três dias. Passando-se esse tempo a mistura foi centrifugada e lavada por três vezes com água deionizada.

2.3.2 Eliminação dos óxidos de ferro

Os óxidos de ferro podem ser removidos quimicamente. Partindo da amostra de argila obtida anteriormente, adicionou-se 150 cm³ de solução de HCl 0,15 mol dm⁻³, a mistura foi retirada e quecida a uma temperatura de 323 K. Após 2h, adicionou-se 0,10g de NaCl. Amistura foi de cantada e o sólido obtido foi tratado com 150 cm³ de ácido cítrico 100 g dm⁻³ a 323 K e agitação durante 2 h. O mesmo procedimento foi repetido. Finalmente, a argila foi filtrada e lavada com água deionizada até teste de cloreto negativo.

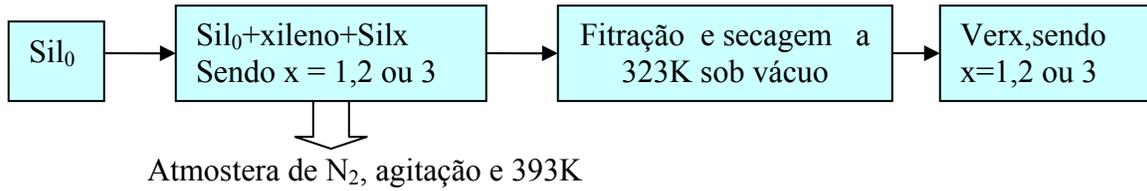
2.3.3 Argila monoiônica.

A argila obtida anteriormente foi posta em uma solução de NaCl 1 mol dm^{-3} , durante 7 horas sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi repetido por duas vezes.

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

2.4 Rota de Síntese da Vermiculita Modificada Organicamente

Na funcionalização 3,0 g de sólido ativado a 393 K sob vácuo foi suspenso com 5 ou 10 cm^3 dos agentes sililantes aminopropiltriétoxisilano (SIL1), propilietilenodiamino- (SIL2) ou propildietilenotriaminotrimetoxissilano (SIL3) em 150 dm^3 de xileno, em um balão de vidro redondo de três bocas com capacidade de 500 cm^3 , conectado com condensador de refluxo, a um toper que fazia a conexão com o cilindro de N_2 e na terceira boca a conexão com o agitador mecânico, ver figura 2.1. À suspensão foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio em 353 K durante um tempo determinado que 48, 72, 96 ou 144 h. Depois de fria, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com etanol e seco sob vácuo por 48 h a 353 K. Dessa forma fez-se um estudo sistemático em que as variáveis tempo e quantidade do reagente sililante foram avaliadas conforme tabela 2. As diversas matrizes obtidas foram denominadas como Ver1, Ver2 e Ver3 para os sólidos contendo os grupos aminopropil, propilietilenodiamino e propildietilenotriamino imobilizados, respectivamente.



Fluxograma de reação da modificação de Sil_0 com os agentes sililantes Sil_1 , Sil_2 e Sil_3 .



Figura 2.1 Aparato utilizado nas reações de modificação da vermiculita

Tabela 2.1 Condições dos diversos ensaios na reação de vermiculita com silanos.

Ensaio	Agente Utilizado	Quantidade / cm ³	Tempo / h
1	SIL1 ^a	5	96
2	SIL1 ^b	10	96
3	SIL1 ^c	10	144
4	SIL2 ^a	10	72
5	SIL1 ^d	5	72
6	SIL2 ^b	5	72
7	SIL3 ^a	5	72
8	SIL 3 ^b	10	72
9	SIL 3 ^c	5	48
10	SIL2 ^c	10	48

Cada um dos ensaios foi repetido pelo menos três vezes a fim de se verificar a reprodutibilidade das sínteses.

2.5 - Rota de Síntese da Cloropropil Vermiculita.

Foram utilizadas as mesmas condições para a reação da vermiculita com o agente cloropropiltrimetóxisilano. O produto obtido após os processos de lavagem e secagem foi denominado cloropropil vermiculita (V- Cl).

2.5.1 - Rota de Modificação da Cloropropil Vermiculita

As reações subseqüentes entre a matriz cloropropil vermiculita e as diaminas foram realizadas em meio xileno de acordo com a solubilidade da diamina por 24 horas sob refluxo em atmosfera de nitrogênio utilizando-se do mesmo aparato da reação anterior. A quantidade de amina adicionada ao sistema foi três vezes à quantidade de cloro imobilizado na vermiculita. Após a reação, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com etanol e água, seguindo-se para secagem sob vácuo por 48 h a 353 K. As diversas matrizes obtidas foram denominadas V-Cl, VClen, VClbut VClhex para os sólidos contendo os grupos cloropropil imobilizados, etil, butil e hexildiamina respectivamente.

2.6 Ensaio de adsorção de cobre nos híbridos a diferentes pH

A obtenção das isotermas de adsorção a vários pH foi feita pelo método da batelada¹⁹ em que amostras de aproximadamente 25 mg do sólido que foram suspensas em 10,0 cm³ de uma solução aquosa de nitrato de cobre 0,02 mol dm⁻³ e 10,0 cm³ de tampão. Foram utilizados quatro tampões: KCl/HCl de pH = 1,15 e de pH = 3,53; Hac/NaAc pH = 5,20 e THAM/HCl de pH = 9,00. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K por 48 horas. 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: $N_f = (N_i -$

Ns)/m. Os ensaios de troca iônica na vermiculita pura sem modificação química foram realizados para fins comparativos utilizando-se tempo de reação de 48 horas.

2.7 Caracterizações

2.7.1 Difração de Raio-X

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 1,4 a 70 graus. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ Cu. Todas as mediadas foram realizadas através do método do pó.

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

2.7.2 Analise elementar

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

2.7.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

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

2.7.4 Análise Térmica.

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 273-773K.

As curvas de DSC foram obtidas em um calorímetro exploratório diferencial, SHIMADZU, modelo DSC-50, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 283 K min^{-1} , numa faixa de temperatura entre 273-773K.

Estas técnicas foram utilizadas para avaliação térmica da vermiculita modificada.

2.7.5 Determinação da Capacidade de troca Catiônica da Vermiculita

A capacidade de troca catiônica da vermiculita foi determinada pelo método de saturação da argila pelo íon NH_4^+ .

Uma amostra de 3,0 g da argila foi suspensa em 250cm^3 de uma solução 3 mol dm^{-3} de NH_4Cl , a suspensão foi agitada durante 7 horas. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes e por fim a argila foi lavada várias vezes com água deionizada e seca a vácuo a temperatura ambiente.

A vermiculita saturada com íons amônio foi submetido a análise elementar de nitrogênio realizada em um instrumento da Peridn Elmer modelo PE 2400.

2.7.6 Determinação de Cloro na matriz V-Cl

Para o acompanhamento das reações de silanização foram realizadas análises de haleto visando-se a quantificação do grupo cloropropil imobilizado na matriz através do método titulométrico com nitrato de mercúrio (II), usando a difenilcarbazona como indicador.

Capítulo III

Resultados e discussões

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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, como é a proposta desse trabalho.

3.1 Caracterizações

3.1.1 Análise química da vermiculita original

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 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO . Nesse procedimento analítico foi utilizada a argila natural. É importante ressaltar que, a argila tratada apresentará uma composição ligeiramente diferente, uma vez que deverão estar ausentes matéria orgânica e óxido de ferro. O resultado da análise química da vermiculita é apresentado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Análise química da vermiculita natural

<i>Constituintes</i>	<i>Percentual</i>
SiO ₂	44,62
Al ₂ O ₃	9,18
Fe ₂ O ₃	5,46
CaO	0,78
MgO	20,44
Na ₂ O	0,11
K ₂ O	0,48
Perda ao fogo	18,93

A perda ao fogo (aquecimento a 1276 K) deve-se, principalmente, a água intercalada de coordenação, a 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 capacidade de troca catiônica (CTC) para a vermiculita foi calculada pelo método de saturação com o íon amônio [93], O valor para esta argila foi de 131 meq/100 g.

3.1.2 Análise elementar

No desenvolvimento das reações químicas propostas, inicialmente um estudo sistemático das condições de síntese foi realizado, o qual indicou que

após 72 horas e utilizando 5 dm³ de silano para cada 3,0 g de sólido, não haviam variações significativas do agente sililante imobilizado.

Os valores de análise elementar obtidos encontram-se listados na tabela 3.2. Esses materiais correspondem aos materiais obtidos nos ensaios 1, 5 e 7. A partir dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorado na vermiculita. Assim pelos dados da análise elementar de nitrogênio verificou-se que 0,69; 0,60 e 0,30 mmol g⁻¹ de grupos nitrogenados foram ancorados às vermiculitas silanizadas Verx (x = 1, 2 e 3) respectivamente, sugerindo a efetividade das reações.

Os grupos imobilizados foram (CH₂)₃NH₂ para Ver1 cuja relação molar teórica C/N é 3,0; (CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂ em Ver2 cuja razão C/N é de 2,5 e (CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂ em Ver3 com C/N de 2,33. Conforme, se observa na tabela 3.2 há uma boa concordância entre os valores de C/N teórico e experimental indicando que a molécula imobilizada não sofre alteração estrutural ou quebra sob as condições de silanização.

Tabela 3.2 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), número de grupos intercalados (Nf) e relação molar C/N experimental (teórica) dos materiais modificados em concentrações de saturação.

Material	C / %	H / %	N / %	Nf / mmol g ⁻¹	C/N (teo)
Ver1	2,29	2,13	0,89	0,64	2,98 (3,00)
Ver2	3,55	2,27	1,65	0,59	2,49 (2,50)
Ver3	2,15	1,99	1,15	0,30	2,20 (2,33)

Observa-se na tabela 3.2 que a quantidade de grupos orgânicos ancorados decresce com o aumento da cadeia carbônica imobilizada, este comportamento é atribuído a impedimento estérico.

Partindo-se das informações obtidas pela análise elementar realizada, foram propostas que a modificação química da vermiculita com os agentes sililantes nitrogenados, ocorre de forma análoga à reação desta com SIL1, ilustrada na figura 3.1, onde o agente sililante reage apenas com as hidroxilas superficiais.

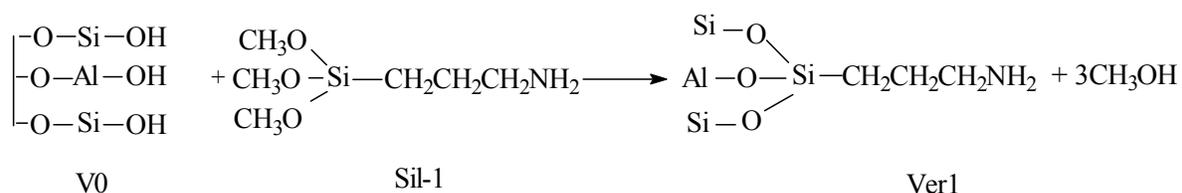


Figura 3.1 - Estrutura sugerida para as modificações químicas, a partir da silanização da superfície da vermiculita com Sil1.

Para a silanização com o agente sililante cloropropiltrimetoxissilano, o estudo sistemático das condições de síntese indicou que após 48 horas e utilizando 5,0 cm⁻³ de silano para cada 3,0 g de sólido não havia variações significativas do agente imobilizado.

Os dados da análise elementar de cloreto mostraram 2,1 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos cloropropil ancorados a vermiculita. Esse valor representa quase o dobro do observado para suportes como sílica gel amplamente utilizada neste tipo de reação, sendo esses produtos disponíveis inclusive comercialmente para uso como colunas cromatográficas. A vermiculita cloropropil foi denominada de V-Cl sendo utilizada para reação subsequente

com três diaminas, obtendo-se $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ simbolizada por VCl-en em que $n = 2$ e a relação molar teórica C/N é 2,5; VCl-but para $n = 4$ e razão C/N de 3,5 e em VCl-hex para $n = 6$ e C/N de 4,50. Os valores obtidos da análise elementar encontram-se listados na tabela 3.3, mostrando uma boa concordância entre os valores de C/N teórico e experimental. Esse fato sugere a efetividade das reações de acordo com a proposta anterior de um grupo amina para cada grupo cloropropil.

Tabela 3.3 - Análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e número de grupos orgânicos (Nf) dos materiais modificados a partir do híbrido V-Cl.

Material	C / %	H / %	N / %	Nf / mmol g ⁻¹	C/N (teo)
VCl-en	3,34	3,19	1,34	0,96	2,49 (2,50)
VCl-but	8,46	3,40	2,47	0,88	3,42 (3,50)
VCl-hex	7,68	2,98	1,72	0,45	4,47 (4,50)

Os dados de CHN também mostram uma diminuição da quantidade de grupos incorporados Nf à medida que cadeia orgânica aumenta devido ao impedimento estérico.

Partindo-se das informações obtidas pela caracterização realizada foram propostas as reações de modificação química da figura 3.2, sem que haja alteração estrutural na cadeia orgânica imobilizada. Em uma primeira etapa a vermiculita sofre o ancoramento de grupos orgânicos na sua superfície e em etapa subsequente há a reação com os grupos derivados das aminas, obtendo-se materiais contendo cadeias orgânicas de comprimento contendo 5, 7 ou 9 átomos de carbono.

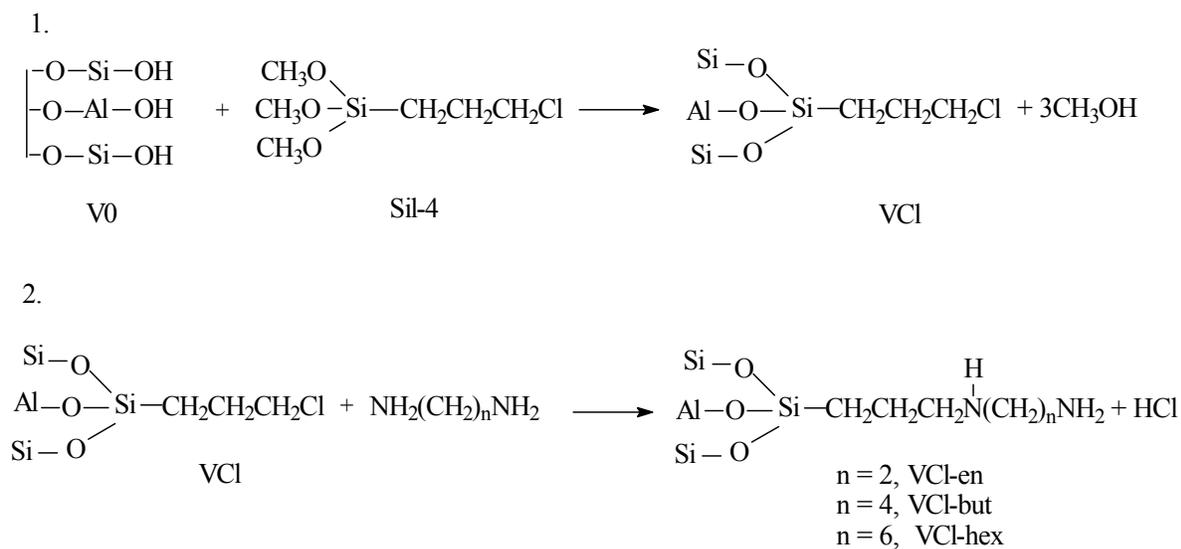


Figura 3.2 - Estruturas sugeridas para as modificações químicas ocorrendo na superfície da vermiculita, sendo em 1. Reação de silanização com cloropropiltrimetoxissilano e em 2. Reações subseqüentes com etil-, butil- e hexil- diaminas envolvendo a vermiculita cloropropil.

Um resumo, apenas com os dados de Nf para todos os híbridos sintetizados, é dado na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Número de grupos orgânicos ancorados (Nf) de todos os materiais modificados

Híbrido	Ver1	Ver2	Ver3	VCl-en	VCl-but	VCl-hex
Nf/ mmol g ⁻¹	0,64	0,59	0,30	0,96	0,88	0,45

Verificou-se que os sólidos modificados a partir da reação do sólido V-Cl com as diaminas ancoraram um número significativamente superior aos híbridos obtidos a partir da reação com os agentes sililantes nitrogenados, esse

comportamento pode ser atribuído a alta afinidade do cloro com os centros básicos das aminas ancoradas.

3.1.3 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros da vermiculita pura e modificada pelos agentes nitrogenados, estão na figura 3.3

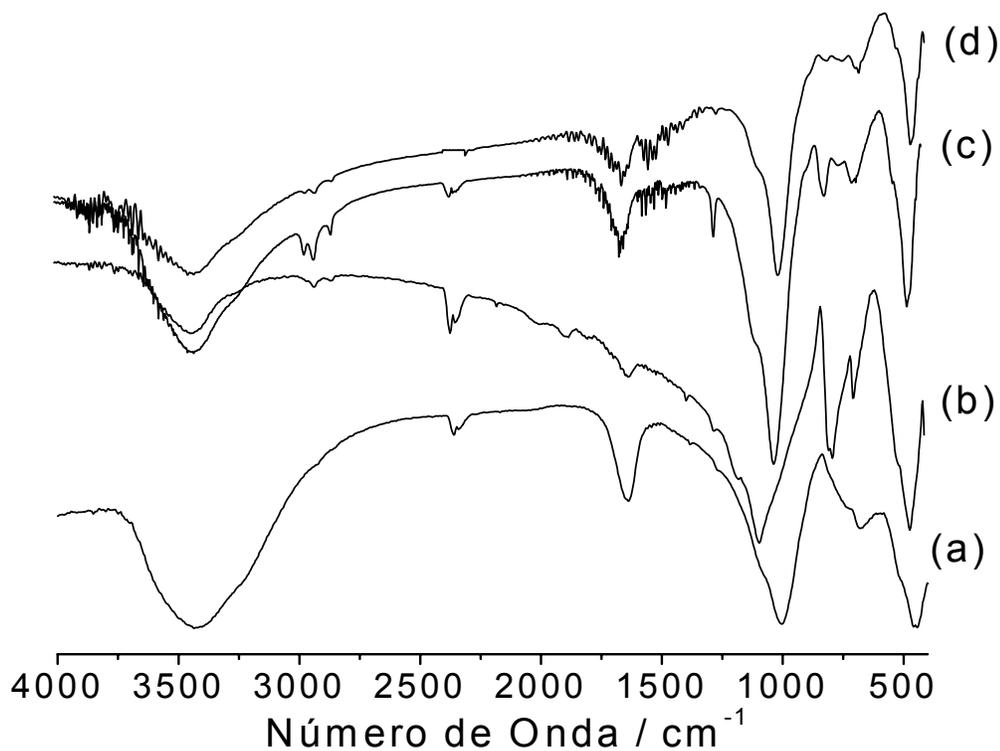


Figura 3.3 - Espectros na região do IV da vermiculita pura (a) e modificada com os silanos SIL1 (b), SIL2 (c) e SIL3 (d).

Em uma primeira observação percebe-se uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. A banda larga na região de 3500

cm^{-1} , da vermiculita pura (a), é atribuída ao estiramento OH presentes na superfície do suporte, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e, também, encontradas na região interlamelar. Uma 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. O estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al [94, 95] é observado em 1002 cm^{-1} , enquanto as vibrações de deformação Al-OH em 814 cm^{-1} . A banda intensa, atribuída a frequência da ligação Si-O, é visualizada em aproximadamente 1100 cm^{-1} . A vibração do grupo $[\nu(\text{Si}_2\text{O}_5)]$ foi atribuída em 550 cm^{-1} [95]. Esse conjunto de absorções foram atribuídos às vibrações dos grupos do esqueleto da matriz inorgânica precursora.

Após a reação de funcionalização com os agentes sililantes, ocorreu 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} [95], sugerindo a presença da cadeia orgânica do agente sililante incorporada à estrutura inorgânica da vermiculita. A ausência aparente da banda na região de 3350 cm^{-1} relativa ao estiramento dos grupos -NH da molécula orgânica, pode ser devido ao seu recobrimento provocado pelas em bandas bastante largas dos estiramentos dos grupos -OH. A presença de amina protonada devido formação de ligação de hidrogênio ($-\text{NH}_3^+$) seria sugerida pela presença de bandas em 1509 cm^{-1} , característica da deformação simétrica deste grupo. Nos espectros essa absorção está ausente, indicando que não houve protonação desses grupos presentes na vermiculita modificada.

No espectro de Ver2 (figura 3.3c), as bandas C-H são mais intensas do que nos outros dois híbridos, isso se deve à alta quantidade de grupos C-H, conforme os dados de análise elementar de CNH.

Os espectros na região de infravermelho para os híbridos resultantes da reação da cloropropil vermiculita com as diaminas estão na figura 3.4.

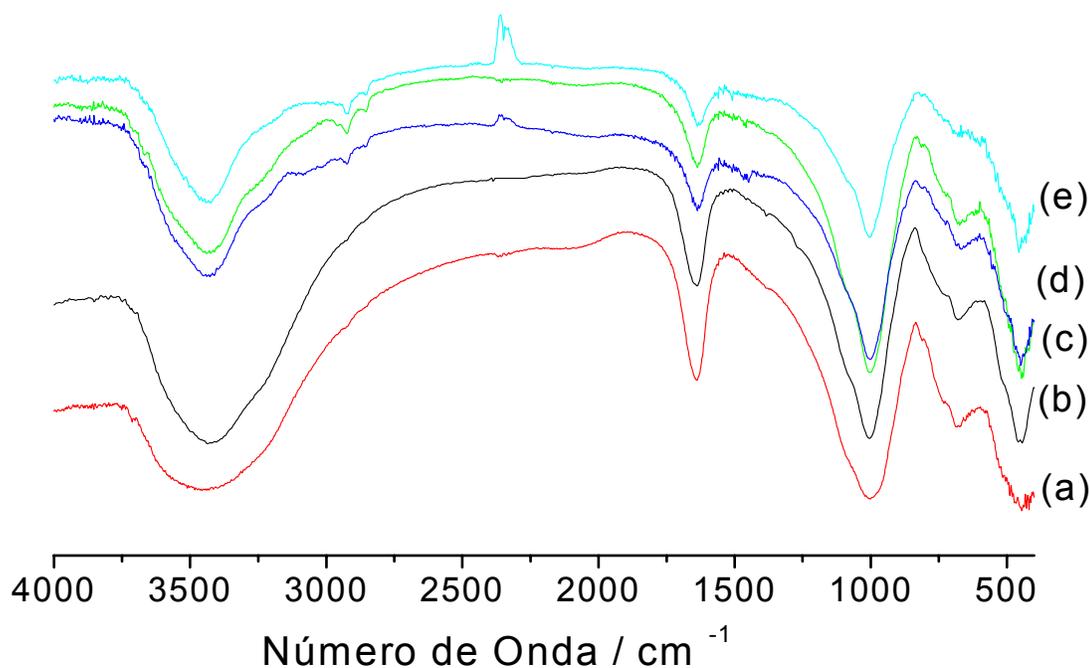


Figura 3.4 - Espectros na região do IV da vermiculita natural (a), modificadas com cloropropiltrimetoxissilano (b) sofrendo reações subsequentes com etilenodiamino (d), butildiamino (c) e hexildiamino (e).

Constatou-se que não houve mudanças significativas nos espectros dos materiais preparados com em relação ao da vermiculita original. Os novos picos na região de 2900 cm^{-1} são relativos ao estiramento da ligação C-H, como também diminuição de uma banda larga de estiramento O-H em 3500 cm^{-1} da vermiculita original após a imobilização das moléculas, sugerem o efetivo processo de imobilização das moléculas.

As diferenças espectroscópicas entre a vermiculita e os produtos da silanização e reação com diaminas, demonstram que os sólidos resultantes têm

os grupos orgânicos ancorados no esqueleto inorgânico. A seqüência de reações com as diaminas mostrou-se efetiva, possibilitando produzir novos materiais com propriedades diferentes à vermiculita original. Neste sentido, a introdução dos novos centros básicos pode ser explorada para a complexação de cátions metálicos em solução.

3.1.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

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 3.5.

O primeiro pico representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,027^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar de 14,65 Å. Este valor corrobora com o fornecido na literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita [96].

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 [97]. O mineral é classificado como dioctaédrico se os valores de d (060) estão entre 1,49 e 1,50 Å, e como trioctaédrica para o intervalo 1,51 e 1,53 Å.

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.

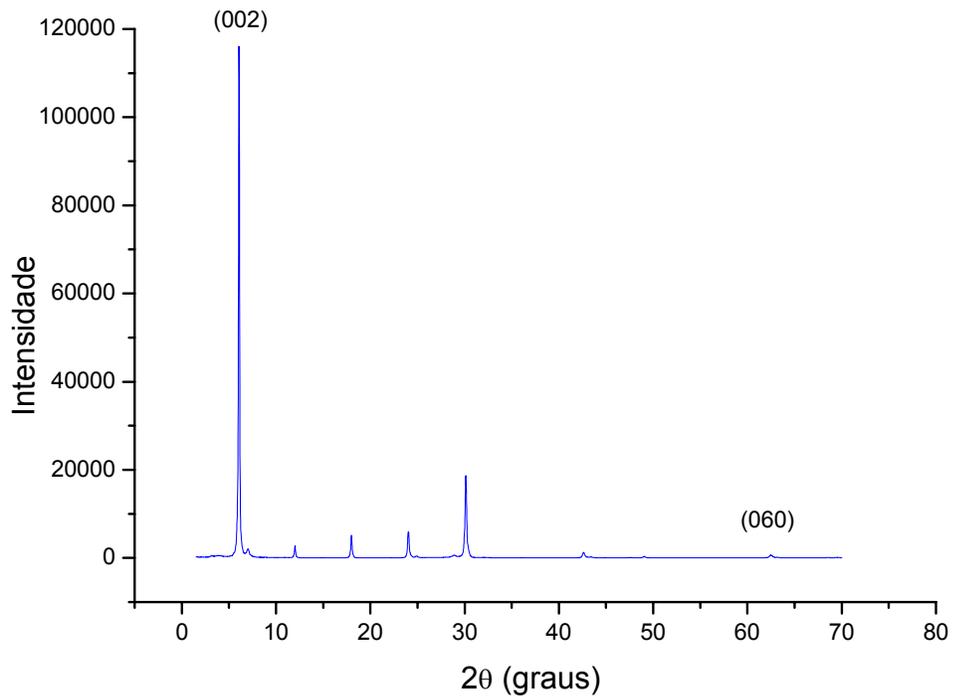


Figura 3.5 – Difratoograma da vermiculita sem purificação

Conforme se observa na figura 3.6, os dados de DRX mostram que não há uma alteração na distância interlamelar nas vermiculitas modificadas obtidas, sugerindo que o ancoramento dos grupos orgânicos ocorre apenas na superfície da vermiculita.

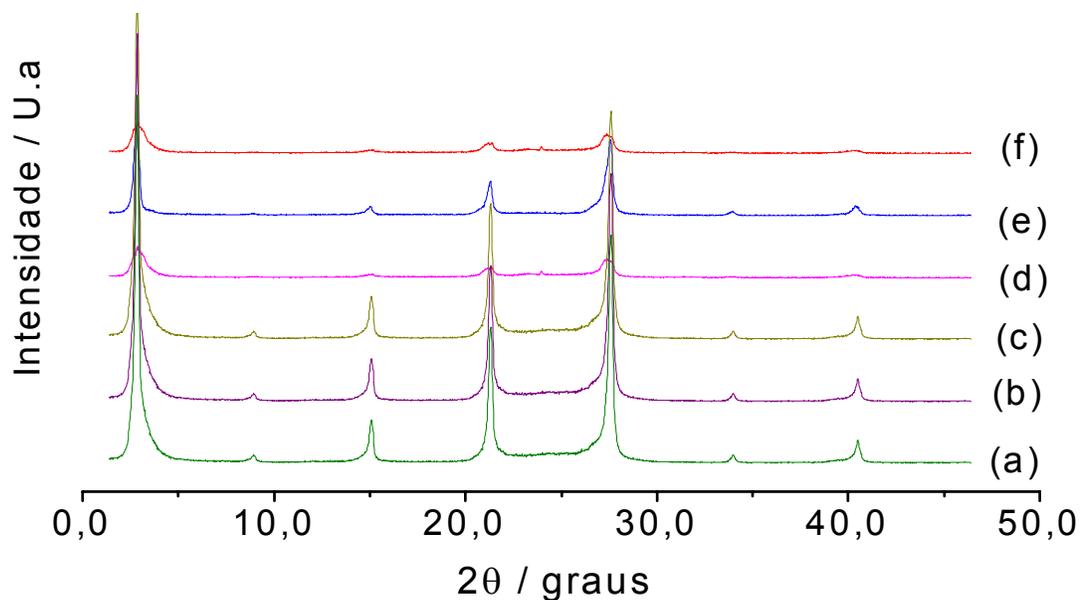


Figura 3.6 - Difractometria de Raios-X das vermiculitas modificadas (a) Ver 1 (b) Ver 2, (c) Ver3, (d) VCl-en, (e) VCl-but e (f) VCl-hex.

A partir desses dados a estrutura apresentada na figura 3.7 foi sugerida ilustrando a presença dos grupos orgânicos na superfície do material, os quais podem ser acessíveis a espécie como cátions metálicos.

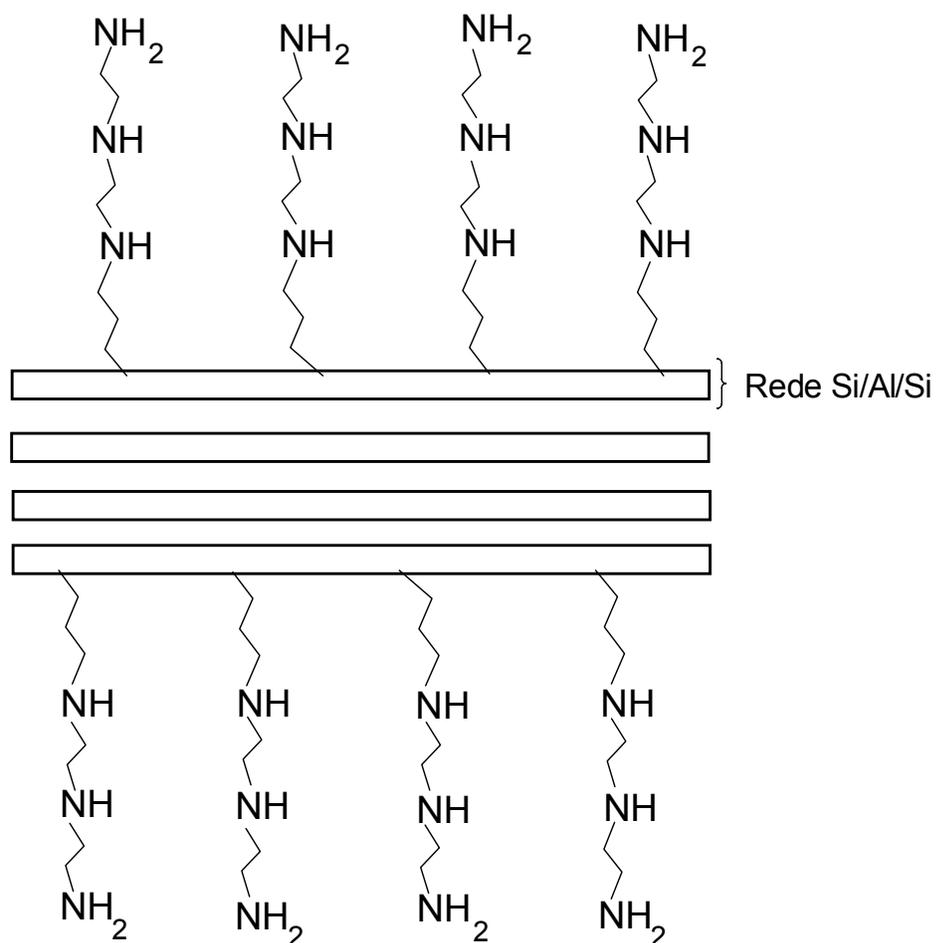


Figura 3.7 - Ilustração mostrando a silanização superficial da vermiculita Ver3.

3.1.5 Análises térmicas

Os dados de termogravimetria são apresentados na figura 3.8. Para amostra Ver-Na⁺, a curva de TG apresenta uma única etapa de perda de massa correspondente a 9,61 % sendo atribuída à eliminação da água de adsorção e da água de coordenação presente no espaço interlamelar. Para todas as matrizes modificadas constatou-se um aumento de perda de massa entre em

relação a Ver-Na⁺, sugerindo que está ocorrendo à perda da matéria orgânica, além da eliminação de água. No entanto, para o sólido VCl-etil, com 3,34% de carbono, a perda de massa foi de 10,72 entre 280 -780 K . Para o sólido VCl-butil, a perda de massa entre 280 - 780 K foi de 7,43, que é um valor inferior ao da Ver-Na⁺. Este fato se deve a uma provável desidratação do sólido durante a reação, observada por uma leve contração do espaçamento interlamelar, de acordo com os dados de DRX. Para o híbrido VCl-hexil a perda de massa foi semelhante à Ver-Na⁺, entre 298 - 780 K, indicando que a matéria orgânica permanece intacta nesta faixa de temperatura. Percebe-se, ainda para os sólidos VCl-butil e VCl-hexil a ocorrência de uma segunda perda de massa bem acentuada entre 780 e 885 K, correspondendo a 13,67 e 19,46 % respectivamente, sendo atribuída a saída das moléculas orgânicas. Esses dados corroboraram com os dados de CHN cujos teores de carbono foram 7,68 e 8,46 %, respectivamente. Para todos os híbridos, as perdas de massa observadas a partir de 885 K, se devem desidroxilação da rede inorgânica.

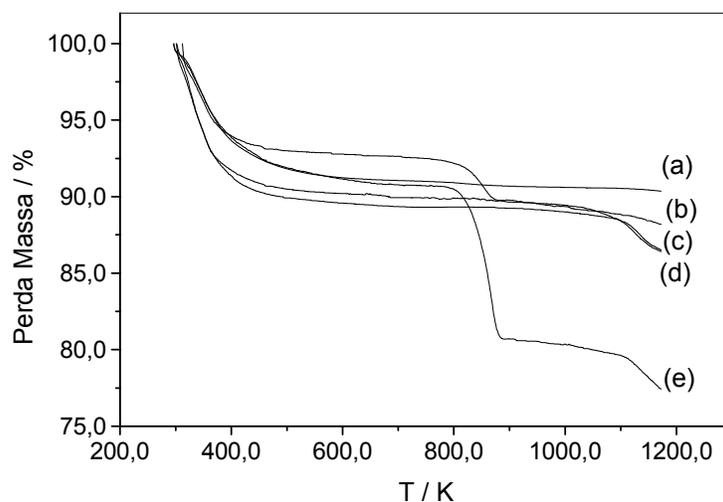


Figura 3.8 - Resultados de termogravimetria da - (a) Ver-Na⁺ (b) VCL (c) VCl-etil (d) VCl-butil (e) VCl-hexil.

Os resultados da termogravimetria demonstram que os híbridos VCl-butil e VCl-hexil não sofrem perdas de massa, significativas, a temperaturas inferiores a 780 K, indicando uma boa estabilidade térmica, facilitando futuras aplicações como adsorventes.

3.2 - Ensaio de adsorção de cobre a diferentes pH nos híbridos

Os materiais resultantes da silanização da vermiculita foram submetidos a interação com íons de cobre em solução por um período de 24 horas em solução aquosa, conforme ilustrado na figura 3.9. Observa-se que não há uma diferença significativa entre o teor de cobre adsorvido para os sólidos Ver1, Ver2 e Ver3 nos vários pH, apesar da quantidade de nitrogênio presente ser diferente em cada material. Em pH mais alto o processo indicou ser mais favorável.

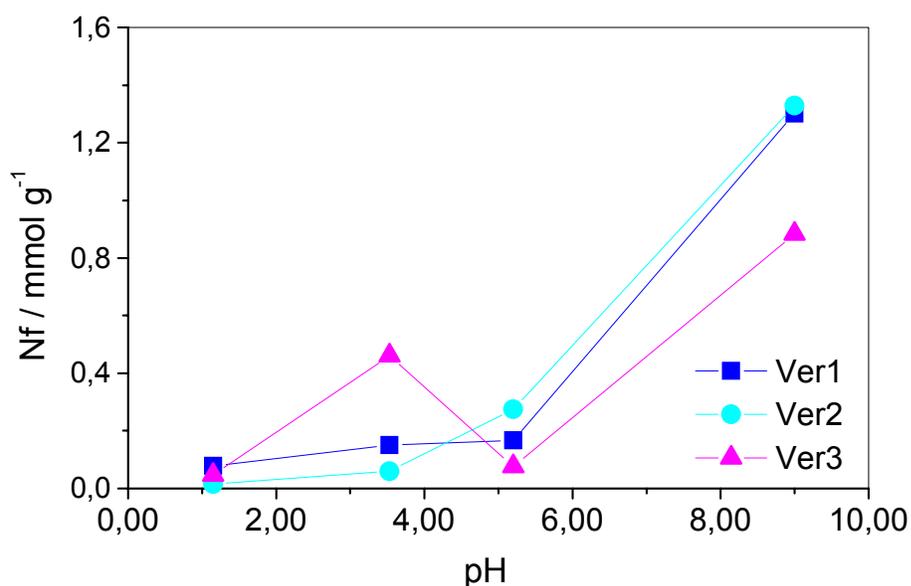


Figura 3.9 - Efeito do pH na adsorção de cobre em solução aquosa sobre os sólidos Ver1, Ver2 e Ver3, a 298 K e 1 atm.

A comparação da eficiência da adsorção nos materiais com àquela apresentada pela vermiculita pura mostra que a diferença não é muito significativa (Figura 3.10). Apenas em pH próximo de 4,0 houve um leve aumento na capacidade de adsorção no material Ver3.

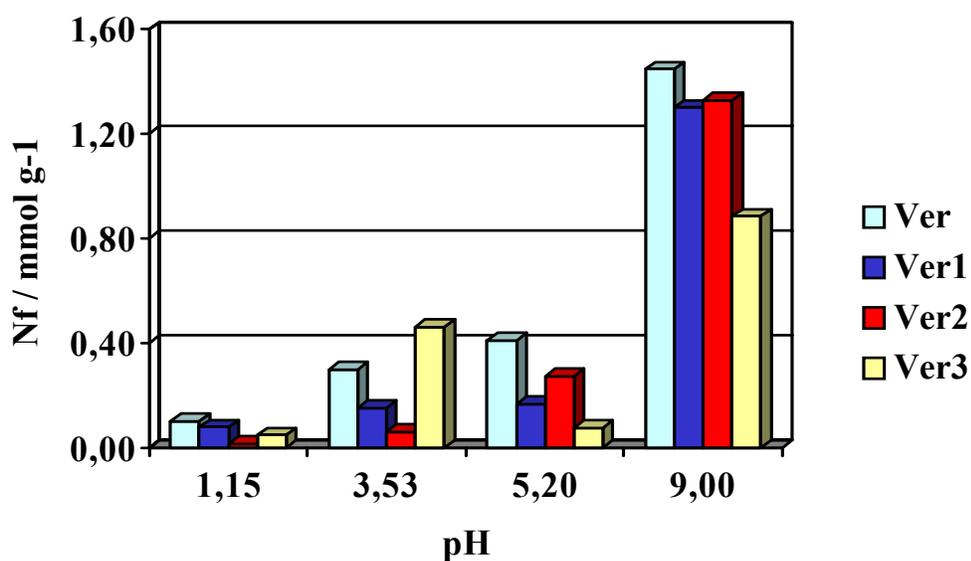


Figura 3.10 - Comparação da adsorção de cobre em solução aquosa sobre vermiculita pura e suas formas modificadas a vários pH, 298 K e 1 atm.

Entretanto, para os sólidos VCl_{en}, VCl_{but} e VCl_{hex}, conforme Figura 3.11, todos os materiais possuem forte tendência à interação com cobre em solução aquosa em ampla faixa de pH. Os valores de adsorção são quase dez vezes maiores do que na vermiculita original sugerindo que os novos materiais são bons adsorventes para íons pesados, como é o caso do cobre em solução aquosa.

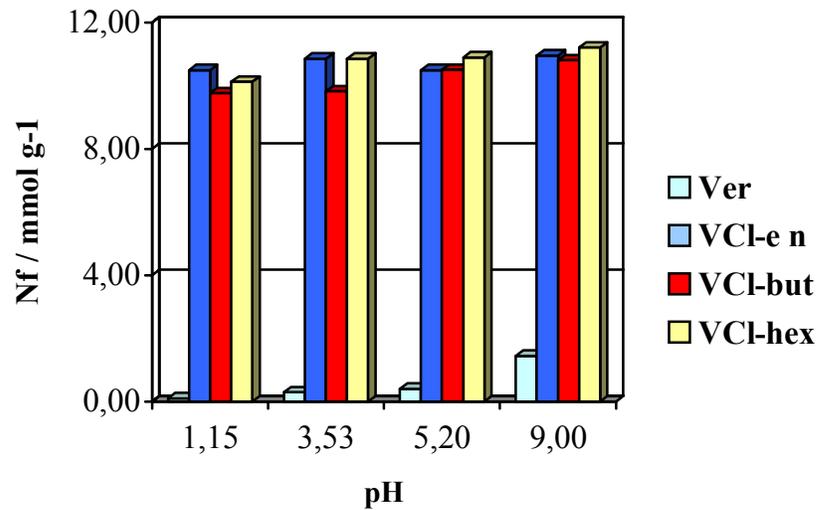


Figura 3.11 - Resultados de adsorção de cobre (II) em solução aquosa a 298,15 K sobre a vermiculita original e suas formas modificadas com grupos amina.

A diferença na adsorção de metal nos sólidos VCl-en, VCl-but e VCl-hex com relação à vermiculita original e aos sólidos obtidos pela reação com os três silanos nitrogenados, pode ser atribuída ao maior número de grupos orgânicos ancorados. No entanto, esse estudo da adsorção do metal na superfície deverá ser realizado mais detalhadamente em etapas futuras, ficando como uma sugestão.

Capítulo IV

Conclusões

4.0 CONCLUSÕES

A vermiculita natural foi submetida a reações com silanos nitrogenados de cadeia crescente em meio anidro. Foi observado que a reação é dificultada a medida que aumenta a cadeia do grupo ancorado. O tempo de reação de 72 horas se mostrou satisfatório, para a silanização. Os tempos de 48 horas foram pouco eficientes quando se envolveram moléculas de cadeia mais longas.

A vermiculita foi modificada organicamente com agente sililante cloropropiltrimetoxisilano, sofrendo reações subseqüentes com uma série de três diaminas todas as caracterizações indicam que as reações de funcionalização foram efetivas.

Os sólidos obtidos a partir da reação da vermiculita cloropropil com as etil, butil e hexildidiaminas, mostraram um maior número grupos aminos ancorados em relação a vermiculita modificada com os agentes sililantes nitrogenados chegando a $0,96 \text{ mmol g}^{-1}$ para o sólido VCl-en contra $0,64 \text{ mmol g}^{-1}$ para o Ver1, o que faz essa rota mais eficiente.

De acordo com os dados de DRX não ocorreu alteração significativa na cristalinidade da matriz do sólido para todas as reações de modificação, indicando que a reação de imobilização dos grupos orgânicos ocorreu apenas na superfície do filossilicato, permanecendo a estrutura da cadeia orgânica intacta sob as condições de reação, de acordo com os dados obtido no CHN há uma boa concordância entre os valores de C/N teórico e experimental.

Os novos materiais VCl-en, VCl-but e VCl-hex serviram como adsorvente para íons de cobre (II) em solução aquosa, se mostrando eficientes em ampla faixa de pH inclusive com desempenho muito superior a vermiculita original, demonstrando uma capacidade muito superior de adsorção do cobre em relação aos sólidos modificados com os agente SIL1, SIL2 e SIL3,

atribuindo-se esse comportamento ao número maior de grupos amino incorporados.

Os materiais obtidos a partir dos silanos nitrogenados se apresentaram de eficiência inferior ao da vermiculita pura na adsorção de cobre em solução aquosa, apenas Ver3 no pH de 3,53 demonstrou maior capacidade de adsorção que a vermiculita original

Em trabalhos futuros, o estudo mais detalhado da adsorção do cobre poderá ser realizado e outros metais poderão também ser avaliados, assim como rotas de síntese diferente na tentativa de se aumentar a quantidade imobilizada de grupos orgânicos.

Capítulo V

Referências bibliográficas

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gêneses, Livro I - As origens, capítulo 2, versículo 7
- [2] Chagas, A.P.; *Argilas a essência da terra*, 2^a. ed., ed Moderna, São Paulo, **1996**.
- [3] Gomes, C.F.; *Argilas, o que são e para que servem*. Fundação Lacoste Gulbenkian. Lisboa, **1986**.
- [4] Neumann, M. G.; et. al.; Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa, *Química Nova*. 23(6); 818, **2000**.
- [5] Guimarães, J. L.; Funcionalização e intercalação de moléculas orgânicas em compostos lamelares. Curitiba. *Programa de Pós Graduação em engenharia*. **2002**. UFPR. Dissertação de Mestrado.
- [6] Zeng, Q. H.; et al.; Molecular dynamics simulation of Organic-Inorganic Nanocomposites: Layering Behavior and interlayer Structure of Organoclays. *Chem. Mater.* 15: 4732, **2003**.
- [7] Leyden, D. E. and Collins, W. T. *Silylated Surfaces*, Gordon Breach Science: New York, **1980**.
- [8] Leyden, D. E. and Luttrell, H. G. *Anal. Chem.*, 47, 1612, **1975**.
- [9] Souza, P. S.; *Tecnologia das Argilas*, Ed. da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, **1975**.
- [10] Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornés, V.; *Quim. Nova* 1999, 22, 693.
- [11] Brindely, G. W.; Brown, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, 1th ed., Mineralogical Society: London, 1980.
- [12] Velde, B.; *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall: Londres, 1992.

- [13] Newman, A. C. D.; *Chemistry of Clays and Clays Minerals*, Longman Scientific Technical: London, 1987.
- [14] Gomes, C. F.; *Argilas: O que são e para que servem?*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986.
- [15] Tunney, J. J.; Detelier, C.; *Chem. Mat.* 5, 747, **1993**.
- [16] Tunney, J. J.; Detelier, C.; *Clays Clay Miner.* 42, 473, **1994**.
- [17] Tunney, J. J.; Detelier, C.; *Clays Clay Miner.* 42, 552, **1994**.
- [18] Cruz, M. D. R.; Franco, F. *Clays Clay Miner.* 48, 63, **2000**.
- [19] Guimarães, J. L.; Peralta-Zamora, P.; Wypych, F.; *J. Colloid Interface Sci.* 206, 281, **1998**.
- [20] Guimarães, J. L.; Marangoni, R.; Ramos, L. P.; Wypych, F.; *J. Colloid Interface Sci.* 227, 445, **2000**.
- [21] Komori, Y.; Enoto, H.; Takenawa, R.; Hayashi, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; *Langmuir.* 16, 5506, **2000**.
- [22] Gardolinski, J. E.; Wypych, F.; Cantão, M. P.; *Quim. Nova*, 6, 761, **2001**.
- [23] Reichle, W.T.,. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics* 22, 135, **1986**.
- [24] Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173, **1991**.
- [25] Trifirò, F. and Vaccari, A., In: Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Vögtle, F. (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, UK, 7, 251, **1996**.
- [26] Reichle, W.T., *ChemTech* 16, 58, **1986**.
- [27] Vaccari, A., . Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *J. Catal.* 173, 247, **1998**.
- [28] Decarreau, A. (Ed.), *Matériaux Argileux*, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Paris, France, **1990**.

- [29] Schoonheydt, R.A., In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (Eds.), Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, NL, 201, **1991**.
- [30] Kwon, T. and Pinnavaia, Pillaring of a layered double hydroxide by polyoxometalates with Keggin-ion structures **T.J.**, *Chem. Mater.* **1**, 381, 1989.
- [31] Lázlo, P.; *Science*, 235, 1473, **1987**.
- [32] Helsen, J. A.; *J. Chem. Educ.*, 59, 1063, **1982**.
- [33] Morrison, S. R.; The chemical physics of surfaces, Plenum Press, N York, **1977**.
- [34] Knozinger, H., In: Joyner, R.W., van Santen, R.A. (Eds.), Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis, Kluwer, Dordrecht, NL, 267, **1993**.
- [35] Li, L., Ma, S., Zhang, Y. and Bao, Y. Factors governing recurrence of small liver cancer after primary resection and values of re-resection . *Jilin Daxuae Ziran Kexue Xuebao* 2, 87, **1995**.
- [36] Li, L., Ma, S., Zhang, Y. and Bao, Y., *Chem. Abstr.* 123, 117381z, **1995**.
- [37] Benesi, H.A. and Winquest, B.H.C., *Adv. Catal.* 27, 170, **1978**.
- [38] Newman, A.C.D., Chemistry of Clays and Clay Minerals, Monograph 6 of the Mineralogical Society, Longmans, London, UK, **1987**.
- [39] Theng, B.K.G., The Chemistry of Clay–Organic Reactions, Hilger, London, UK, **1974**.
- [40] Hauser, E. A., Leggett, M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1811, **1940**.
- [41] Weil-Malherbe, H., Weiss, J., *J. Chem. Soc.*, 2164, **1948**.
- [42] Solomon, D. H., Loft, B. C., Swift, J. D. *Clay Miner.* 7, 389, **1968**.
- [43] Gilkes, R. J., Young, R. C., Quirk, J. P., *Clays Clays Miner.* 20, 303, **1972**.
- [44] Soma, Y., Soma, M. and Harada, I., *J. Phys. Chem.* 88, 3034, **1986**.

- [45] Soma, Y., Soma, M. and Harada, I., The oxidative polymerization of aromatic molecules in the interlayer of montmorillonites studied by resonance Raman spectroscopy . *J. Contaminant Hydrology* 1, 95, **1986**.
- [46] Cornelis, A. and Laszlo, P. . *Janssen Chimica Acta* 8,3, **1990**.
- [47] Cases, J. M.; Berend, I.; François, M. Uriot, J. P.; Michot, L. J.; Thomas, F.; *Clays and Clay Miner.*, 45, 18,**1997**.
- [48] Belhatche, D. H.; *Chem. Eng. Prog.*, 91, 32, **1995**.
- [49] Rey-Perez-Caballero, F. J. del, Poncelet, G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*,37, 313, **2000**.
- [50] Hiratsuka, R. S.; Santinelli, S. H.; *Química Nova*, 18, 171 **1995**.
- [51] José, N. M.; Prado, L. A. S DE A.; *Química Nova*, 28, 281, **2005**.
- [52] Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K., *Talanta*, 62, 1005, **2004**.
- [53] Fraile, José M.; García, José I.;Gracia, David;Mayoral, José A.; Tornai, Tibor; Figueiras, François; Contribution of different mechanisms and different active sites to clay-catalysed Diels-Alder reactions, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 121,97,**1997**.
- [54] Lima, I.S., Airoidi, C., *Thrmochim. Acta.*, 421, 133, **2004**.
- [55] Castro, G. R., Alcântara, I.L., Roldan, P.S., Bozano, D.F., Padilha, P.M., Florentino, A.O., Rocha, J.C., *Mater. Res.*, 7, 329, **2004**.
- [56] Abrantes, M., Gago, S., Valente, A.A., Pillinger, M., Gonçalves, I.S., Santos, T.M., Rocha, J., Romão, C.C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4914, **2004**.
- [57] Prado, A.G.S., Airoidi, C., *Anal. Chim. Acta*, 432, 201, **2001**.
- [58] Silva, C.R., Airoidi, C., Collins, K.E., Collins, C.H., *LCGC North America*, 22, 632, **2004**.
- [59] Padilha, P. M., Campos, J. T. S., Moreira, J. C., Federici, C. C., *Quim. Nova*, 18, **1995**.

- [60] Peixoto, C.R.M., Kubota, L.T., Gushikem, Y., *Anal. Proc.*, 32, **1995**, 503.
- [61] CaO, Y., Tan, H., *Carbohydrate Research*, 337, 1453, **2002**.
- [62] Sales, J.A.A., Airoidi, C., *Themrochim. Acta*, 427, 77, **2005**.
- [63] Padilha, P. M., Rocha, J. C., Moreira, J. C., Campos, J. T. S., Federici, C. C., *Talanta*, 45, 317, **1997**.
- [64] Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Lemus, W. E. S., Souza, A. G., Airoidi, C., Moreira, J. C. A., *Colloids Surf. A*, 166, 45, **2000**.
- [65] Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Fonseca, M. G., Oliveira, S. F., Sousa, A. N., Arakaki, T., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 273, 211, **2004**.
- [66] Gurnani, V, Singh, A. K., Venkataranami, B, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 1079, **2003**.
- [67] Deuel, H.; Wartmann, J.; *Helv. Chim. Acta.*,83,15,**1959**.
- [68] Sebastian, I; Halasz, I.; *Adv. Cromatogr.*,14,75,**1976**.
- [69] Locke, D. C.; Schermund, J. T; Banner, B.; *Anal. Chem.*,44, 90, **1972**.
- [70] Brust, O. E.; Sebastian, I.; Halasz, I.; *J. Cromatogr.*83,15,**1973**.
- [71] Allum, K. G.; Hancock, R. O.; Howell, I. V.; mckenzie, S.; Pitkethly, R. C.; Robison, P. J; *J. Organometal. Chem.*.87,203, **1975**.
- [72] Boudart, M.; *Chemtech.*.370,**1974**.
- [73] Johansson, U., Holmgren, A., Forsling, W. and Forst, R.L. *Clays Min.*, 34, 239, **1999**.
- [74] Brunner, H., Vallant, T., Mayer U. and Hoffmann, H. *Langmuir*, 15, 1899, **1999**.
- [75] Tian, F., Xiao, X. and Toy, M.M.T. *Langmuir*, 15, 244, **1999**.
- [76] Silva, C.R., I. Jardim, C.S.F. and Airoidi, C. *J. High Res. Chromatogr.*, 22, 103, **1999**.
- [77] Fonseca, M.G. and Airoidi, C. *J. Mater. Chem.*, 9, 1375, **1999**.

- [78] Lishko, T.P., Glushchenko, L.V., Kholin, Y.V., Zaitev, Z.N., Bugaevskii, A. and Donskaya, N. D. *Russ. J. Phy. Chem.*, 65, 1584, **1991**.
- [79] Seki, Y., Yurdakoç, K.. Paraquat adsorption onto clays and arganoclays from aqueous solution, *Jornaul of Colloid and interface Science*, 287, 1, **2005**.
- [80] Choudhart, Vasant R, Jha, Rani; Narkhede, Vijay S..In-Mg_hydroctalcite anionic clay as catalyst or catalyst precursor for Friedel-Crafts type benzylatation reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 239, 76, **2005**.
- [81] Hassanein, M. et al. Oxidation of mercaptoethanol catalysed by cobalt(II) phthalocyaninetetrasulfonate supported on poly-N-alky-4-vinil pydinium /montmorillonite intercalates, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 234, 45, **2005**.
- [82] Fonseca, Maria G. da et al. Natural vermiculite as na exchanger support for heavy cátions in aqueous solution, *Journal of Colloid an Interface Science*, 285, 50, **2005**.
- [83] Music, S., Ristic, M. Adsoption of zinc II on hydrous iron oxides *Journal Radio. Nucle. Chem.* 162,351,1992.
- [84] Alloway, B. J.; Ayres, D. C.; Chemical principles of environmental pollution, *Analysis and monitoring of pollutants – Chapman & Hall Boudary Row*, 59-105, **1993**.
- [85] Melo, M. A. F.; Melo, D. M. ^a; Pinto, C. H. C.; Carnaúba wax used as na hydrofhobicit agent for expanded vermiculite. *Braz. J. Chem. Eng.*, 15,**1998**.
- [86] Navratil, Jd.; Tood, T. A.; Van Viliet, J A. Chemical separation activies in environmental management. *Publicação do INEEL-Idaho National Engineering and Environmental Laboratory*, 80,**1990**.

- [87] Figueras, F.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30, 457, **1988**.
- [88] Cornelis, A., Laszlo, P., 1985. Synthesis, p. 909.
- [89] Cornelis, A. and Laszlo, P., 1994. . *Synlett*. **3**, p. 155
- [90] Brown, D.R., 1994. . *Geol Carpathica Clays* **1**, p. 45
- [91] Rhodes, Christopher N.; Brown, David R.; Surface properties and porosities of silica and acid-treated montmorillonite catalyst supports: influence on activities of supported ZnCl₂ alkylation catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **89(9)**, 1387,**1993**
- [92] Sabu, K.R., Sukumar;R. and Lalithambika, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 3535, **1993**.
- [93] Hendershort, W. H.; Duquette, M.; a simple barium choride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cátions. *Soil Sci. Sic. Am. J.* ; 50: 605, **1986**.
- [94] Nakamoto, K; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4 th ed.; John Wiley and Sons, New York, **1986**.
- [95] Silvertin, R. M.; Bassar, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometic Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons Inc., 2^a ed., New York, **1990**.
- [96] Moore, D. M.; Reynolds Jr, R. C.; *X- Rayy diffraction and the indetification and analysis of clay minerals*. 2^a edition. Oxford-New York: Oxford University Press, **1997**.
- [97] Halliday, D., Resnick, R., W Alker, J., *Fundamentos de Física. Òtica e Física Moderna*, 4^a Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.^a, **1995** (traduzido do original Fundamental of Physics, 4th edition, extended Version).
- [98] Newman, A. C. D.; *Chemistry of clays and minerals*. 1^a ed.; Mineralogical Society. London, **1987**.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)