



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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**INTERAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS E  
ALIFÁTICAS COM ARGILOMINERAIS –  
ISOTERMAS E CALORIMETRIA**

**ULYSSES VIEIRA DA SILVA FERREIRA**

*João Pessoa - PB – Brasil*

*Fevereiro/2008*

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.



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

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# INTERAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS E ALIFÁTICAS COM ARGILOMINERAIS – ISOTERMAS E CALORIMETRIA

**ULYSSES VIEIRA DA SILVA FERREIRA\***

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Gardênia da Fonseca  
\*Bolsista CNPQ

*João Pessoa - PB – Brasil*

*Fevereiro /2008*

F383i Ferreira, Ulysses Vieira da Silva.  
Interação de amins aromáticas e alifáticas com  
argilominerais – Isotermas e Calorimetria / Ulysses Vieira  
da Silva Ferreira – João Pessoa, 2008.  
69p  
Orientadora: Maria Gardênia da Fonseca.  
Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN.  
1. Química Inorgânica. 2. Argilominerais.  
3. Montmorillonita. 4. Calorimetria.

UFPB/BC

CDU:546(043)

*“A vós, Senhor, a grandeza, o poder, a honra, a majestade e a glória, porque tudo o que está no céu e na terra vos pertence. A vós, Senhor, a realeza, porque sois soberanamente elevado acima de todas as coisas. É de vós que vêm a riqueza e a glória, sois vós o Senhor de todas as coisas; é em vossa mão que residem a força e o poder. E é vossa mão que tem o poder de dar a todas as coisas grandeza e solidez. Agora, ó meu Deus, eu vos louvo e celebro vosso nome glorioso. Quem sou eu para que possa fazer-vos voluntariamente esta oferenda? Tudo vem de vós e não ofereço senão o que tenho recebido de vossa mão.”*

*I Cro 29,11-14*

*A Deus, aos meus Pais (Mário e Teca) e toda minha família (irmãos, tios, tias, primos e sobrinhos) e a minha namorada Liliana, dedico este trabalho com todo amor e carinho.*

## **AGRADECIMENTOS**

- A Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação, paciência, amizade, sugestões e pela grande ajuda na realização deste trabalho.
- A Prof<sup>a</sup>. Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki, pela amizade, sugestões e colaboração.
- Aos amigos que fazem parte do LCCQS: Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Camila, Dariston, Edson, Evandro, Eveliny, Handerson, Haryane, Hundenberg, Josiane, Maria Jackeline, Michelle, Oberto, Ramon, Saloana, Vaeudo, Victor Hugo, Verinha.
- A Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação.
- Ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar o LATEMAT e o IQ-UNICAMP para realização das análises.
- Ao CNPQ, pela bolsa concedida.

## RESUMO

***Título: Interação de amins alifáticas e aromáticas com argilominerais – Isotermas e Calorimetria.***

Autor: Ulysses Vieira da Silva Ferreira

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Gardênia da Fonseca

Palavras chave: Química Inorgânica, argilominerais, montmorillonita, calorimetria.

Neste trabalho foram realizados estudos de interação das amins aromáticas alfa, beta e gama picolinas e das alifáticas etil, butil e hexilamina em dois argilominerais: um interestratificado, proveniente de Oeiras – PI e montmorillonita, proveniente de Campina Grande - PB. As isothermas de interação foram obtidas pelo método de batelada e ajustadas à equação modificada de Langmuir, tendo sido obtidos coeficientes de correlação satisfatórios. Estes minerais naturais e seus híbridos derivados foram caracterizados por técnicas como análise química, difração de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os processos interativos entre as amins alifáticas e o mineral interestratificado foram acompanhados por titulação calorimétrica. Os dados de DRX indicaram caolinita como a fase mais abundante no mineral interestratificado, resultando na interação das amins alifáticas apenas na superfície e intercalação na fase montmorillonita. Os dados da espectroscopia de infravermelho sugeriram a presença dos grupos orgânicos. Por titulação calorimétrica os dados de entalpia e energia livre indicaram processos espontâneos. A interação de montmorillonita com as amins alifáticas etil,



butil e hexilamina ocorreu, no equilíbrio, em monocamada. O mesmo comportamento foi seguido para as aminas alfa, beta e gama picolinas.

## **ABSTRACT**

***Title:* Interaction between aliphatic and aromatic amines with clay minerals – Isotherms and Calorimetry.**

Author: Ulysses Vieira da Silva Ferreira

Adviser: Prof. Dr. Maria Gardênnia da Fonseca

Keywords: Inorganic Chemistry, clay minerals, montmorillonite, calorimetry

In the present work studies were carried out on the intercalation of the aromatic amines, alpha, beta and gamma picolines and the aliphatic amines ethyl-, butyl- and hexylamine with two clay minerals: one interstratified mineral, from Oeiras, PI state, Brazil and a montmorillonite, from Campina Grande, PB, Brazil. The interaction isotherms were obtained by the batch method and were adjusted to the modified Langmuir equation, with satisfactory regression coefficients. These minerals and their intercalation hybrids were characterized by techniques such as, chemical analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The interaction processes between the interstratified mineral and the aliphatic amines were followed by calorimetric titration. The XRD patterns pointed out that kaolinite was the most important phase in the interstratified mineral. The aliphatic amines only interacted on the surface of the montmorillonite phase. The data from infrared spectroscopy suggest the presence of organic groups in the intercalated compounds. The data of enthalpy and free energy, obtained by calorimetric titration, indicate that these are spontaneous processes. The interaction of montmorillonite with the aliphatic ethyl-, butyl-

and hexylamine occurred, in the equilibrium, in monolayers. The same behavior was observed for the aromatic alpha-, beta- and gamma picolines.

## SUMÁRIO

<b>1.0 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>02</b>
1.1 Objetivos.....	03
<b>1.2 - REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>04</b>
1.2.1 - Minerais argilosos – estrutura.....	04
1.2.2 - Descrição de Minerais Argilosos Seleccionados.....	06
1.2.2.1 – Caolinita.....	06
1.2.2.2 – Illita.....	08
1.2.2.3 – Montmorillonita.....	09
1.2.2.4 - Minerais Argilosos Interestratificados.....	09
1.3.3 - Minerais Argilosos Propriedades.....	12
1.3.3.1 - Capacidade de Troca Catiônica.....	12
1.3.3.2 Acidez dos Minerais Argilosos.....	13
1.3.4 – Modificações Químicas nos Argilominerais.....	14
1.3.5 – Adsorção em superfícies sólidas.....	18
1.3.5.1 - Isotermas de adsorção.....	19
<b>2.0 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
2.1 – Materiais e reagentes.....	24
2.2 – Purificação da argila.....	25
2.2.1 Eliminação da matéria orgânica.....	25
2.2.2 Eliminação do óxido de ferro.....	26
2.2.3 Argila monoiônica.....	26

2.3 - Isotermas de interação.....	26
2.4 - Caracterizações.....	28
2.4.1 - Análise Química do Argilomineral.....	28
2.4.2 - Difractometria de Raios- X.....	28
2.4.3- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho..	28
2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
2.6 - Calorimetria.....	29
<b>3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
3.1 - Caracterizações do Argilo Mineral Interestratificado.....	35
3.1.1 - Composição Química do argilomineral.....	35
3.1.2 - Difractometria de Raios-X.....	35
3.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	36
3.2 - Ensaios de Adsorção.....	37
3.2.1 Argila interestratificada.....	37
3.2.1.1 – Isotermas.....	37
3.2.1.2 - Difractometria de Raios-X.....	39
3.2.1.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	42
3.2.2.4 - Determinações calorimétricas.....	44
3.2.3 – Montmorillonita.....	47
3.2.3.1-Isotermas de Monoaminas Alifáticas em Montmorillonita	47
3.2.3.2 - Isotermas das Picolinas em Montmorillonita.....	48
3.2.3.3 - Difractometria de Raios-X .....	49
3.2.3.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	55
<b>4.0 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>62</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Representação esquemática (a) de uma estrutura 1:1 e (b) de uma estrutura 2:1.....05
- Figura 1.2. Estrutura da Caolinita, os octaedros estão representados em vermelho, os tetraedros em amarelo, as moléculas de água são as esferas brancas e os átomos de oxigênio são as esferas vermelhas .....07
- Figura 1.3. Estrutura da illita.....08
- Figura 1.4. Representação da ocorrência de uma argila com interestratificação com dois argilominerais do tipo A e B na forma (a) regular (b) irregular.....10
- Figura 1.5. Ilustração da caolinita contendo nitroanilina intercalada.....15
- Figura 1.6. Ilustração esquemática da rota de reação do nanohíbrido orgânico-inorgânico para uso em eletroquímica.....16
- Figura 1.7. Processo de intercalação de polivinilpirrolidona (PVP) em caulinita pelo método do deslocamento do convidado (NMF e MeOH) .....17
- Figura 1.8. Representação esquemática do processo de intercalação e adsorção: a) espaço interlamelar, b) intercalação da piridina, c) intercalação

do 3-aminopropiltriétoxisilano e proposta dos modos de complexação do $Hg^{2+}$ .....	17
Figura 1.9. Classificação das isotermas segundo Gilles .....	19
Figura 2.1. Representação esquemática do processo de adsorção das aminas em solução aquosa sobre os sólidos.....	27
Figura 2.2. Calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277 onde estão ilustrados (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostatizado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizado e (6) trocador de calor.....	29
Figura 2.3. Apresentação da cela de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, à qual está acoplada a uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores onde em $D_1$ temos o tipo hélice e em $D_2$ o tubular e (E) ampola de reação.....	30
Figura 2.4. Curvas da titulação calorimétrica da interação de hexilamina com a matriz da argila interestratificada, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma Q_{tit}$ (a), diluição $\Sigma Q_{dil}$ (c) e resultante $\Sigma Q_R$ (b).....	32
Figura 3.1. Difratoograma do mineral argiloso interestratificado.....	36
Figura 3.2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila precursora em uma ampliação de 10.000 vezes.....	37
Figura 3.3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila precursora em uma ampliação de 20.000 vezes .....	37

Figura 3.4. Isotermas de interação de aminas alifáticas (a) etil (b) butil e (c) hexil com a argila interestratificada em meio aquoso a 298 K.....	38
Figura 3.5. Difratoogramas de Raios-X para o argilomineral precursor (a) e após interação com etilamina contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,038, (c) 0,062 , (d) 0,072 e (e) 0,078.....	39
Figura 3.6. Difratoogramas de Raios-X para o argilomineral precursor (a) e após interação com butilamina contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,058, (c) 0,101, (d) 0,113 e (e) 0,124.....	41
Figura 3.7. Difratoogramas de Raios-X para o argilomineral precursor (a) e após interação com hexilamina contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,091, (c) 0,120, (d) 0,149 e (e) 0,150.....	42
Figura 3.8. Espectros na região do infravermelho para o argilomineral puro (a) com etilamina (b), butilamina (c) e hexilamina (d).....	43
Figura 3.9. Efeitos térmicos da titulação na suspensão de 0,03134 g de argilomineral em 2,0 cm <sup>3</sup> de água bidestilada na titulação com solução de etilamina de concentração 0,05 mol dm <sup>-3</sup> à 298,15 ± 0,02 K. A curva resultante (b) é obtida da diferença entre titulação (a) e diluição (c).....	45
Figura 3.10. Isoterma de interação de etilamina com a montmorillonita em meio aquoso a 298 K.....	47
Figura 3.11. Isoterma de interação de butilamina com a montmorillonita em meio aquoso a 298 K.....	48

Figura 3.12. Isotermas de interação de aminas aromáticas com a montmorillonita em meio aquoso a 298 K.....	49
Figura 3.13. Difratoformas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com etilamina contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,06, (c) 0,11, (d) 0,16 e (e)0,16.....	50
Figura 3.14. Difratoformas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com butilamina contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,23, (c) 0,36, (d) 1,3 e (e)1,3.....	51
Figura 3.15. Difratoformas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com picolina alfa contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,006, (c) 0,10, (d) 0,17 e (e) 0,16.....	52
Figura 3.16. Difratoformas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com picolina beta contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,003, (c) 0,10, (d) 0,14 e (e) 0,14.....	53
Figura 3.17. Difratoformas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com picolina gama contendo em mmol g <sup>-1</sup> (b) 0,01, (c) 0,05, (d) 0,06 e (e) 0,06.....	54
Figura 3.18. Espectros na região do infravermelho para a montmorillonita pura (a) com etilamina (b), butilamina (c) e hexilamina (d).....	56
Figura 3.19. Espectros na região do infravermelho para a montmorillonita pura (a) com picolina alfa (b), picolina beta (c) e picolina gama (d).....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Capacidade de Troca Catiônica de diversos argilo minerais.....	13
Tabela 3.1. Composição química do argilomineral natural.....	35
Tabela 3.2. Dados resultantes do ajuste ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir para os processos de interação entre o argilomineral interestratificado e aminas alifáticas a 298 K.....	39
Tabela 3.3. Dados de $2\theta$ e distância interplanar variando a quantidade de número de mols de etilamina intercalada na fase montmorillonita.....	40
Tabela 3.4. Dados de $2\theta$ e distância interplanar variando a quantidade de número de mols de butilamina intercalada na fase montmorillonita.....	41
Tabela 3.5. Dados de $2\theta$ e distância interplanar variando a quantidade de número de mols de hexilamina intercalada na fase montmorillonita.....	42
Tabela 3.6. Valores termodinâmicos obtidos através das titulações calorimétricas de etilamina, butilamina e hexilamina em mineral argiloso interestratificado, quais sejam os valores de $\Delta H_{mon}$ , $\Delta_{int}H$ , $\Delta G$ , $\Delta S$ .....	46
Tabela 3.7. Dados de $2\theta$ e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de etilamina intercalada em montmorillonita.....	51



Tabela 3.8. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de butilamina intercalada em montmorillonita.....52

Tabela 3.9. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de picolina alfa intercalada em montmorillonita.....53

Tabela 3.10 Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de picolina beta intercalada em montmorillonita.....54

Tabela 3.11. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de picolina gama intercalada em montmorillonita.....55

# *Capítulo I*

## *Introdução*

## **1.0 INTRODUÇÃO**

Os materiais inorgânicos baseados no silício tetraedricamente coordenado a oxigênio formam uma vasta família de compostos com um leque de aplicações que resultam em extrema importância do ponto de vista ambiental, tecnológico e acadêmico<sup>1</sup>. Nesse grupo estão os minerais argilosos que são constituídos de pelo menos sete conjuntos de sólidos com propriedades especiais e são encontrados sob diferentes morfologias, incluindo partículas discretas e fibras<sup>1, 2,3</sup>. Devido ao seu baixíssimo custo, eles podem ser utilizados como carga nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais<sup>1</sup>.

Os minerais argilosos são constituídos pelos denominados sólidos lamelares. Esses sólidos são formados pelo empilhamento ordenado de camadas (folhas ou lamelas) delimitando uma região entre elas. Essa região, denominada região interlamelar, pode está vazia ou ocupada por água e íons de carga oposta às da lamela<sup>4</sup>. As reações de intercalação consistem, então, na inserção reversível de espécies convidadas de diferentes naturezas químicas na região interlamelar. Essas características fazem dos minerais argilosos lamelares importantes peças para obtenção de sólidos nano-organizados com grande versatilidade de estratégias sintéticas<sup>5</sup>. Por outro lado, os minerais argilosos apresentam em sua estrutura hidroxilas que são responsáveis por sua reatividade<sup>6</sup>.

Nessa direção o presente trabalho detalha sobre reações de monitoramento superficial envolvendo a interação entre aminas alifáticas e aromáticas e dois argilominerais oriundos da Paraíba e do Piauí cujas propriedades estruturais são bastante atraentes para produção de nanohíbridos, o que poderá direcioná-los para diversas áreas tecnológicas.

## **1.1 OBJETIVOS**

Neste presente trabalho, foram investigadas as reações entre aminas alifáticas e aromáticas com derivados de argilominerais. Os sólidos foram caracterizados por técnicas convencionais e por calorimetria.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Investigar as reações das aminas alifáticas etil-, butil- e hexilamina com uma argila interestratificada em solução aquosa, onde as influências do tempo e concentração de aminas foram investigadas, de forma a se obter as melhores condições de reação;
- ✓ Monitorar, pela técnica de titulação calorimétrica, esses processos interativos, com a determinação de dados termoquímicos;
- ✓ Obter as isotermas de interação entre as monoaminas alifáticas etil-butil - e hexililamina e as aminas aromáticas alfa, beta e gama picolinas, com montmorillonita em solução aquosa e
- ✓ Caracterizar os novos sólidos através das técnicas de difratometria de Raios X (DRX), termogravimetria (TG) e espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV).

## 1.2 REVISÃO DA LITERATURA

### 1.2.1 Minerais argilosos – estrutura

A classe mineral dos silicatos é a mais importante, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos<sup>6</sup>. Os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação<sup>6</sup>.

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por  $\text{SiO}_4$ , os quais devido a diferentes arranjos estruturais podem formar diferentes grupos de compostos. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais<sup>7</sup>.

O foco desse trabalho está dentro da classe dos filosilicatos cuja estrutura de átomos está arranjada em folhas. Compõem essa estrutura grupos de composição  $\text{MO}_4$ , sendo que M representa um cátion em coordenação tetraédrica, normalmente  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , que estão unidos entre si formando uma camada tetraédrica. A camada tetraédrica (T) está constituída por hexágonos formados de 6 tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres, apontando no mesmo sentido. Cada uma dessas camadas poderá unir-se a outra, como por exemplo, unidades octaédricas (O) de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando em sentido oposto, em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1 conforme figura 1.1a. Um outro arranjo poderá ser obtido pela união de duas camadas tetraédricas em sanduíche com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1 conforme figura 1.1b<sup>4,8</sup>. 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<sup>9</sup>. 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.

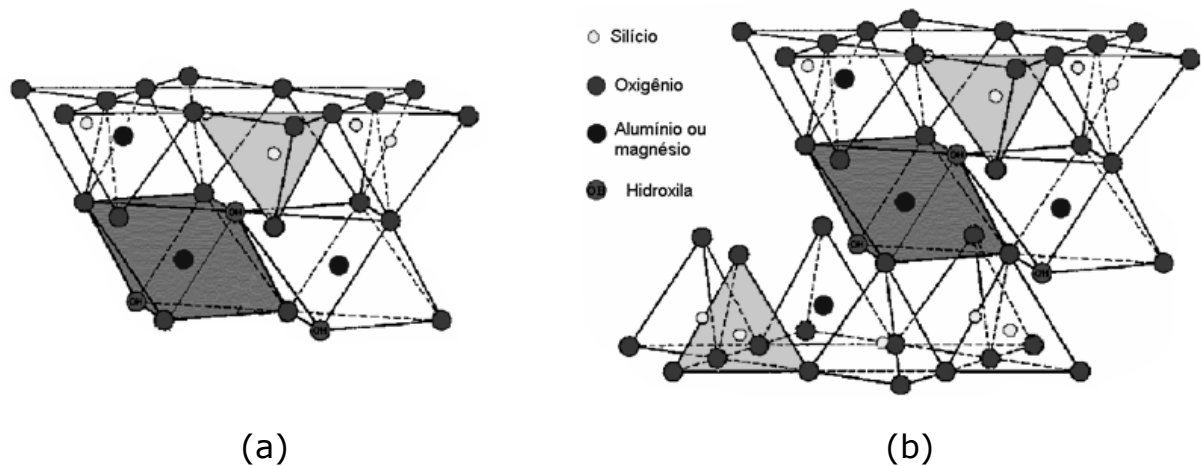


Figura 1.1. Representação esquemática (a) de uma estrutura 1:1 e (b) de uma estrutura 2:1.

Os minerais argilosos ou argilominerais são, portanto, silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, geralmente com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos) ou ainda mais raramente em fitas (silicatos fibrosos). Os seus cristais apresentam na sua grande maioria dimensões abaixo de 2  $\mu\text{m}$  e em alguns casos na faixa de 1 a 100  $\text{nm}$ <sup>1, 2</sup>.

De acordo com o arranjo estrutural, os minerais argilosos estão divididos em sete grupos, descritos a seguir. Devido às substituições isomórficas, estes grupos originam 50 espécies diferentes.

**I.** O grupo da **Caolinita** e da **serpentina**<sup>3</sup>, são filossilicatos de onde a relação T: O é 1: 1 e a carga lamelar é 0.

**II.** O grupo das **micas**<sup>3</sup>, representados por filossilicatos onde a relação T: O é 2:1 e a carga lamelar é  $\leq 2$ .

**III.** O grupo da **vermiculita**<sup>3</sup>, filossilicato onde a relação T:O é 2:1 e a carga da camada varia de 1,2 a 1,8. Exemplo de uma fórmula ideal da vermiculita trioctaédrico  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6, [( \text{Si} > \text{Al} )_8 \text{O}_{20} ] (\text{OH})_4 . n \text{H}_2\text{O}$ .

**IV.** O grupo das **smectitas**<sup>3</sup>, fortemente expansíveis, filosilicatos de três folhas onde a relação de T: O = 2:1 e a carga das três folhas = 0,5 a 1,2.

**V.** A **pirofilita** e o grupo do **talco**<sup>3</sup> representam filosilicatos não expansíveis, onde a relação T: O é de 2:1 e a carga da lamela é zero. Um subgrupo é representado pela pirofilita  $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$ , e outro subgrupo pelo talco  $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ .

**VI.** O grupo das **cloritas**, silicatos de quatro - folhas onde a relação de T: O: O = 2: 1: 1 e a carga da camada de quatro - folhas é 1,1 a 3,3. Um exemplo de uma clorita dioctaédrica é donbassita:  $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4 Al_4(OH)_{12}$ <sup>5</sup>.

**VII.** A **atalpugita** e **sepiolita**<sup>3</sup> pertencem ao grupo dos silicatos fibrosos. As fórmulas são, respectivamente  $Mg_5[Si_8O_{20}](OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$  e  $Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4(OH_2)_4 \cdot nH_2O$ .

Esses minerais têm ocorrência natural em solos e suas características estão muito associadas à origem. Desse modo, a descrição volta-se para os principais argilominerais utilizados nesse trabalho.

## 1.2.2 Descrição de Minerais Argilosos Selecionados

### 1.2.2.1 Caolinita

O caulim é uma argila extremamente abundante no Brasil<sup>10</sup>. O termo caulim deriva da expressão chinesa, Kao Ling, que significa alta crista<sup>2</sup>. O caulim é comumente usado na sua forma natural na indústria de cerâmicas e aplicado como material de reforço em papel, plástico, tintas e borrachas<sup>11</sup>. O principal mineral argiloso que o compõe é a caolinita<sup>11</sup>, aluminossilicato lamelar dioctaédrico do tipo 1:1<sup>10, 12-14</sup>. Uma propriedade química bastante interessante deste argilomineral é o ambiente quiral proveniente de suas lamelas, estas apresentam uma face com átomos de alumínio coordenados octaedricamente por átomos de oxigênios e grupos hidroxila  $[(Al(O, OH)_6)]$ . O outro lado da lamela é tipo sílica, em que

átomos de silício são tetraedricamente coordenados por átomos de oxigênio ( $\text{SiO}_4$ )<sup>14</sup>.

As folhas tetraédricas estão unidas uma às outras por ligações covalentes, assim como as octaédricas<sup>10</sup>. Os grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) de uma camada octaédrica se unem com os íons ( $\text{O}^{2-}$ ) da camada tetraédrica através de ligações de hidrogênio, interações dipolares e forças atrativas de Van der Waals, figura 1.2, resultando numa forte interação entre elas, que diminui a reatividade da superfície interna<sup>10-12</sup>.

A cela unitária da caolinita é triclínica, com espaçamento basal de  $7,16 \text{ \AA}$ <sup>10</sup>. Sua composição ideal é  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ <sup>12</sup>, embora existam íons Fe localizados nos sítios octaédricos como impurezas. Seus estados de oxidação e posição atômica dependem das condições de formação do mineral. As caolinitas encontradas no Brasil apresentam o  $\text{Fe}^{3+}$  como principal estado de oxidação, o que provoca defeitos estruturais<sup>10</sup>.

As substituições isomórficas nos sítios octaédricos ( $\text{Al}^{3+}$ ) ou tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$ ) por cátions de menor carga, tais como  $\text{Mg}^{2+}$ , produzem pequenas cargas entre as lamelas<sup>10</sup>.

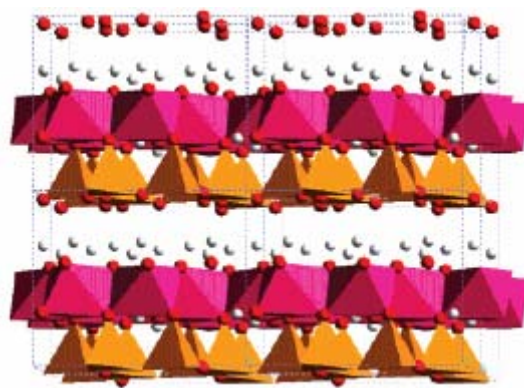


Figura 1.2. Estrutura da Caolinita, os octaedros estão representados em vermelho, os tetraedros em amarelo, as moléculas de água são as esferas brancas e os átomos de oxigênio são as esferas vermelhas.



### 1.2.2.2 Ilita

A ilita é usada como matéria-prima em muitas aplicações industriais, principalmente em cerâmica e refratores<sup>15</sup>. Recebe este nome porque foi explorada pela primeira vez em Illinois (EUA)<sup>2</sup>. Sua célula unitária é composta de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica<sup>16</sup>, com forte caráter dioctaédrico<sup>17</sup>. As substituições isomórficas nas folhas tetraédricas resultam em uma elevada carga negativa. Este excesso de carga negativa é neutralizado pela presença de potássio no espaço interlamelar, figura 1.3. As Iлитas são produtos do desgaste das micas macroscópicas, assim como, a muscovita e biotita, mas contém menos íons  $K^+$ . As Iлитas apresentam uma tendência limitada em expandir o espaço interlamelar<sup>16</sup>.

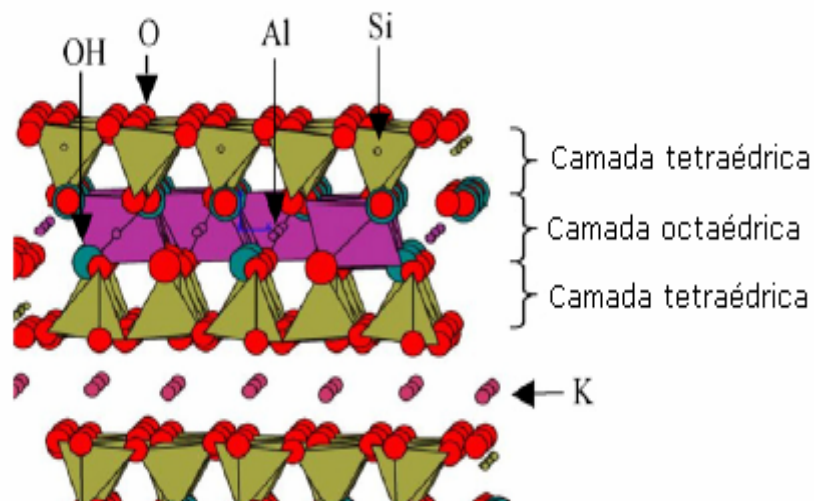


Figura 1.3. Estrutura da ilita

### 1.2.2.3 Montmorillonita

As esmectitas compreendem várias espécies distribuídas por dois subgrupos, um dioctaédrico ao qual pertence a montmorillonita e outro trioctaédrico ao qual pertence a saponita. O principal representante do grupo das esmectitas é a montmorillonita<sup>2</sup>.

A montmorillonita recebe esse nome porque sua primeira ocorrência foi em Montmorillon, França<sup>2</sup>. Trata-se de um aluminossilicato dioctaédrico do tipo 2:1 e fortemente expansível<sup>18</sup>.

Devido a substituições isomórficas de cátions no retículo cristalino, tais como  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica e  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha octaédrica, sua carga estrutural é negativa, sendo assim compensada ou balanceada pela existência de cátions na região interlamelar. Estes cátions, denominados de aquocátions (Na, K e Ca), desempenham um papel determinante na característica expansível e na capacidade de troca catiônica (0,7 a 1 meq/g) da montmorillonita<sup>19</sup>.

A montmorillonita apresenta um grande número de aplicações como trocadores catiônicos, adsorventes, catalisadores, modificação de eletrodos e compósitos orgânico-inorgânicos<sup>19</sup>.

### 1.2.2.4 Minerais Argilosos Interestratificados

Como mencionado anteriormente, as lamelas do tipo 2:1 e 1:1 dos minerais argilosos são internamente fortemente ligadas, mas as ligações existentes entre uma lamela e outra são relativamente fracas. Tal comportamento permite que lamelas de diferentes minerais argilosos se unam intimamente, com diversas formas de empilhamento e sob diferentes proporções originando os minerais argilosos interestratificados<sup>20</sup>.

GOMES<sup>2</sup> considera para estes tipos de materiais dois tipos de empilhamento. Um regular, com organização periódica própria das espécies minerais reais, que são designadas por nomes específicos, tais

como: rectorite, sudoite, correntise, e outras; e outro irregular, cuja nomenclatura é feita levando em consideração o nome da espécie mais participativa, que vem em primeiro lugar, por exemplo, ilita – montmorillonita ou I – M e ilita – vermiculita ou I – V.

As argilas interestratificadas são constituídas por duas camadas estruturais, chamadas A e B<sup>2</sup>, representadas na figura 1.4.

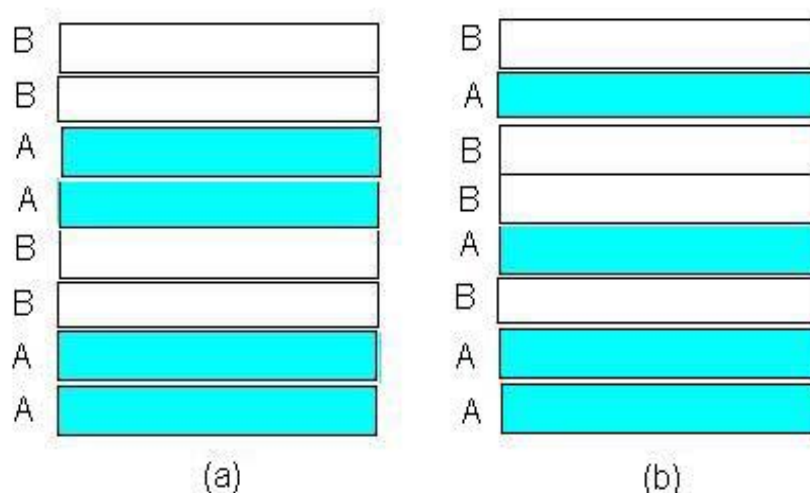


Figura 1.4. Representação da ocorrência de uma argila com interestratificação com dois argilominerais do tipo A e B na forma (a) regular e (b) irregular.

NEWMAN<sup>20</sup>, assim como GOMES<sup>2</sup>, mencionam a existência de minerais interestratificados com três componentes ou mais, sendo que o terceiro acontece em pequenas quantidades ( $\approx 5\%$ ). NEWMAN classifica as interestratificações, como sendo, **não ordenadas**, onde não existe ordenação no empilhamento das lamelas; **ordenadas**, com empilhamento seguindo uma seqüência periódica e os **parcialmente ordenados**, que estão entre os dois casos.

O crescimento de um mineral interestratificado começa com a formação de uma base da folha tetraédrica (Si, Al) – O, cuja configuração estrutural, em duas dimensões, determina o tipo da nova camada. A seqüência de empilhamento é determinada levando em consideração os

seguintes fatores: (1) a afinidade de cada componente estrutural e (2) a energia de tensão criada pelo empilhamento das lamelas de configurações estruturais diferentes<sup>21</sup>.

As principais ocorrências de empilhamento periódico são entre as espécies: ilita – esmectita, clorita – pirofilita, esmectita – ilita, clorita – esmectita, clorita – serpentina, esmectita – pirofilita e clorita – biotita. Entre os não periódicos (mais abundantes que os periódicos) as principais ocorrências são: ilita – esmectita, clorita – biotita, correntise – clorita, caolinita – esmectita e clorita – wonesita<sup>21</sup>.

Para identificação e caracterização dos minerais argilosos interestratificados recorre-se à análise de diagramas de difração de raios-X (DRX), ao natural e após tratamento adequado (aquecimento a 300°C e a 500°C e intercalação de etilenoglicol, de glicerol ou de aminas alifáticas, principalmente octilamina)<sup>2,20</sup>.

Na identificação e caracterização dos argilominerais interestratificados consideram-se as etapas:

I - identificação do tipo de camadas constituintes

II – determinação da grande regularidade da interestratificação

III – determinação da proporção de cada um dos constituintes

IV – determinação do modo de interestratificação (ABABABAB... ou ABBABBABB...)<sup>2</sup>.

Os interestratificados representam um estado transitório de um mineral em outro, por exemplo, Ilita → ilita – vermiculita → vermiculita → vermiculita – montmorillonita → montmorillonita. Existem ainda interestratificações dentro do mesmo grupo estrutural (entre camadas di e trioctaédricas, caso da ilita trioctaédrica – ilita dioctaédrica) ou dentro do mesmo subgrupo estrutural (caolinita e diquita e caolinita e haloisita)<sup>2</sup>.

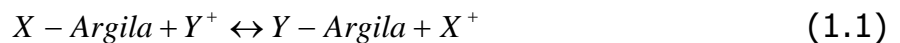
### 1.3.3 Minerais Argilosos - Propriedades

#### 1.3.3.1 Capacidade de Troca Catiônica

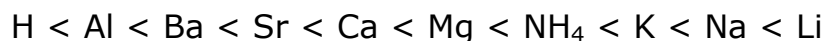
Os minerais argilosos possuem propriedades de trocar íons que estão fixados na superfície exterior dos seus cristais, no espaço interlamelar ou em outros espaços interiores<sup>2</sup>.

A capacidade de troca catiônica (CTC) é a quantidade de íons que um mineral argiloso troca ou adsorve. Esta propriedade resulta do desequilíbrio de cargas na estrutura, provocado pelas substituições isomórficas nas folhas tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ) e nas folhas octaédricas ( $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ )<sup>2,22</sup>.

O processo de troca é estequiométrico, ou seja, para cada íon adsorvido pelo mineral, ocorre a liberação de outro fixado na matriz, segundo a equação 1.1.



As propriedades mais influentes no processo de adsorção são: a natureza dos cátions interlamelares, valência, energia de hidratação e solvatação, bem como as características das moléculas a serem adsorvidas. Serão mais fortemente adsorvidos aqueles que apresentarem uma maior valência e uma menor esfera de hidratação<sup>2</sup>:



A capacidade de troca catiônica é expressa em meq/100g (miliequivalente por cem gramas) e varia de acordo com o tipo de mineral<sup>2</sup>, conforme está mostrado na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Capacidade de Troca Catiônica de diversos argilo-minerais

Mineral	Caolinita	Ilita	Clorita	Vermiculita	Montmorillonita	Sepiolita - Atalpuçita
CTC (meq/ 100g)	3 – 15	10-50	10-50	100 – 200	80 – 200	20 – 35

### 1.3.3.2 Acidez dos Minerais Argilosos

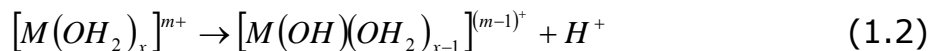
Brønsted–Lowry (1923) sugeriram que qualquer substância que atue como um doador de prótons seria classificada como um ácido, e qualquer substância que atue como receptora de prótons seria classificada como base. As substâncias que atuam desta forma são, respectivamente, chamadas de ácidos e bases de Brønsted<sup>23</sup>.

Ainda em 1923, G. N. Lewis lançou uma teoria mais abrangente envolvendo os conceitos de ácido e base. Segundo Lewis ácido é toda espécie que atua como aceptora de elétrons (ácido de Lewis) e base é toda espécie que atua como doadora de par eletrônico (base de Lewis)<sup>23</sup>.

Estes ácidos e bases de Lewis e Brønsted estão presentes nos argilominerais e são os principais responsáveis pelas suas propriedades reativas (sítios ativos dos minerais argilosos)<sup>24</sup>. A presença destes sítios estão relacionados à existência de átomos metálicos nas extremidades da estrutura (sítios ácidos de Lewis), a água interlamelar coordenadas pelos cátions trocáveis (sítios ácidos de Brønsted)<sup>24</sup> e aos átomos de oxigênios no plano da estrutura, (sítios básicos de Lewis)<sup>6</sup>.

Os átomos metálicos localizados na extremidade da estrutura formam com as moléculas inseridas no espaço interlamelar compostos de coordenação<sup>20</sup>. Os átomos de oxigênio localizados no plano apresentam uma baixa capacidade de doar elétrons, por isso se limitam a formar ligações de hidrogênio com moléculas que apresentem os grupos funcionais NH ou OH<sup>20</sup>. As moléculas água de coordenação presentes no espaço interlamelar representam ácidos de Brønsted, porque sofrem uma

dissociação provocada pelo poder de polarização do cátion trocável<sup>24, 6</sup>. A dissociação é representada pela equação 1.2:



Onde x é o número de moléculas de água que se coordenam diretamente ao cátion metálico e  $m^+$  é a carga do cátion<sup>6</sup>.

Existem vários métodos para determinar a acidez superficial<sup>24</sup> de um mineral argiloso tais como pelo uso de indicadores de Hammett, titulação com butilamina, microcalorimetria e espectroscopia na região do infravermelho.

#### 1.3.4 Modificações Químicas nos Argilominerais

As modificações químicas de argilominerais possibilitam no geral o desenvolvimento de reações que ocorrem somente na superfície, como na lacuna interlamelar dependendo do tipo de sólido. A obtenção de derivados orgânicos de minerais, pela incorporação de espécies orgânicas convidadas através de intercalação nas redes hospedeiras lamelares inorgânicas, tem sido observada em argilominerais. Este processo permite uma oportunidade única para orientar e manipular espécies intercaladas e alterar reatividade, propriedades eletrônicas e ópticas de ambos, os hóspedes e o hospedeiro, sendo esta uma maneira efetiva para obtenção de nanossistemas inorgânico-orgânicos. Os nanocompósitos multilamelares inorgânico-orgânicos têm atraído considerável atenção em anos recentes, devido à grande versatilidade desses sistemas<sup>25, 26</sup>.

Os minerais argilosos formam um grupo de matrizes que tem a capacidade de inserir espécies, daí a denominação de hospedeiros, os quais favorecem a química de intercalação de várias moléculas orgânicas como aminas alifáticas ou aromáticas<sup>27</sup>, organocátions<sup>28, 29</sup>, complexos<sup>30</sup> ou polímeros<sup>31, 32, 33</sup>. A importância desses derivados está na sua utilização como materiais precursores para pilarização, adsorventes, catalisadores e

eletrodos<sup>34</sup>. No caso específico da obtenção de materiais pilarizados, busca-se geração de porosidade, que direciona a aplicação do material, melhorando suas especificidade e seletividade. Nesse aspecto devido à natureza expansível, as esmectitas, como a montmorillonita, são bastante utilizadas ao longo dos anos para intercalação de aminas alifáticas, aromáticas e mais recentemente, para intercalação de polímeros. YOON<sup>35</sup> et al. modificaram a montmorillonita com aminas derivadas de oligômeros para preparação de nanocompósitos poliméricos. JOSEPH<sup>36</sup> et al investigaram a atividade da montmorillonita para a hidroaminação de diferentes aminas alifáticas e aromáticas.

Outros filossilicatos, como a caolinita, devido às ligações de hidrogênio entre as suas lamelas, característica dos filossilicatos do tipo 1:1, têm a capacidade de intercalar diretamente um número limitado de moléculas pequenas, hóspedes como N-metilformamida<sup>37</sup>, dimetilsulfóxido (DMSO) e nitroanilina como mostrado na Fig. 1.5<sup>38</sup>.

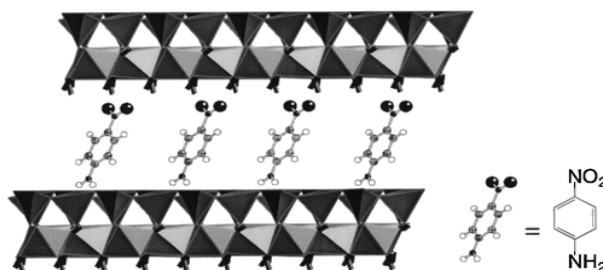


Figura 1.5. Ilustração da caolinita contendo nitroanilina intercalada.

Neste sentido a caolinita tem sido usada em aplicações eletroquímicas, como fez LETAIEF<sup>39</sup> et al, produzindo um nanohíbrido que tem a caolinita intercalada com o DMSO como material de partida. O método consiste em uma etapa que liga covalentemente a trietanoamina no espaço interlamelar da caolinita que é seguida com uma reação de alquilação de uma amina terciária com uma aleta de alquila, para formar um material lamelar orgânico-inorgânico carregado positivamente que



será utilizado como um eficiente eletrodo para acumulação de ânions cianetos, como mostrado na figura 1.6<sup>39</sup>.

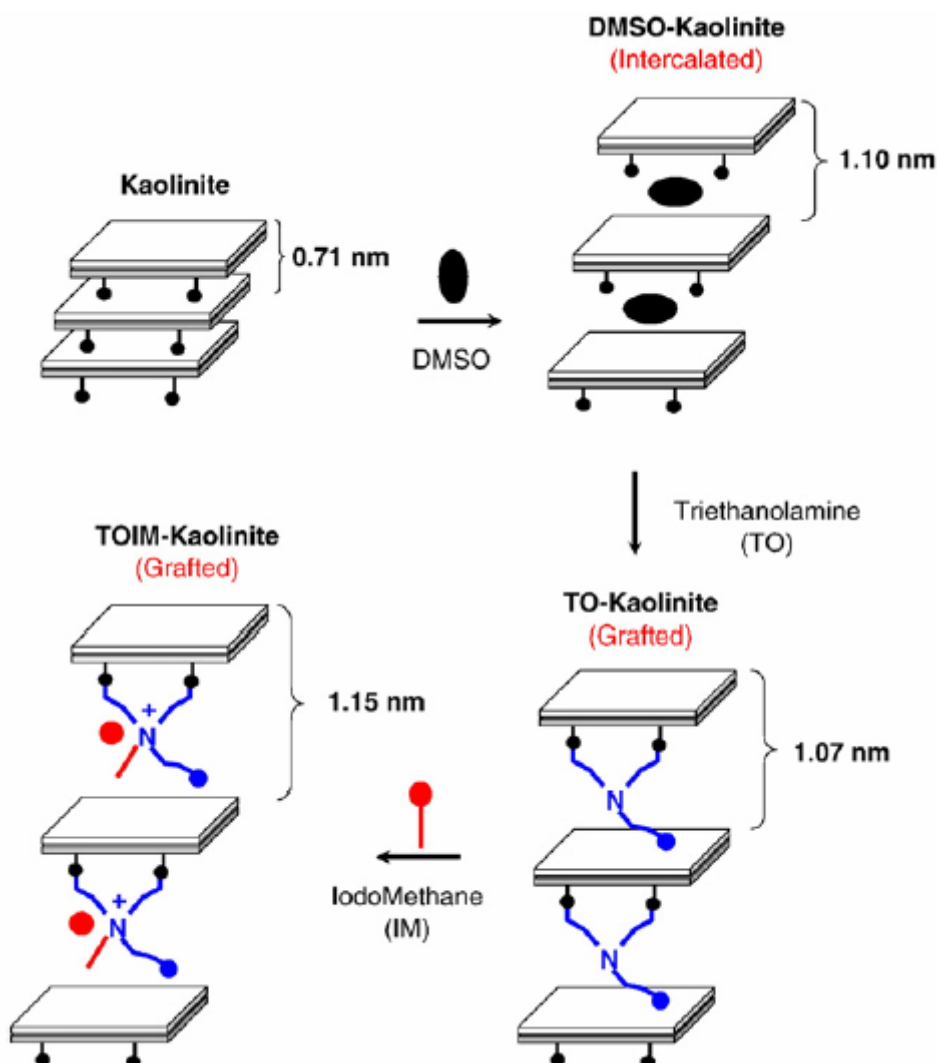


Figura 1.6. Ilustração esquemática da rota de reação do nanohíbrido orgânico-inorgânico para uso em eletroquímica.

No caso de intercalação de espécies de tamanho maiores, uma das rotas tem sido pelo método de deslocamento do hóspede. Nesse método, novas espécies convidadas podem ser intercaladas pelo deslocamento de uma entidade previamente inserida conforme ilustra a Fig. 1.7<sup>40</sup>.

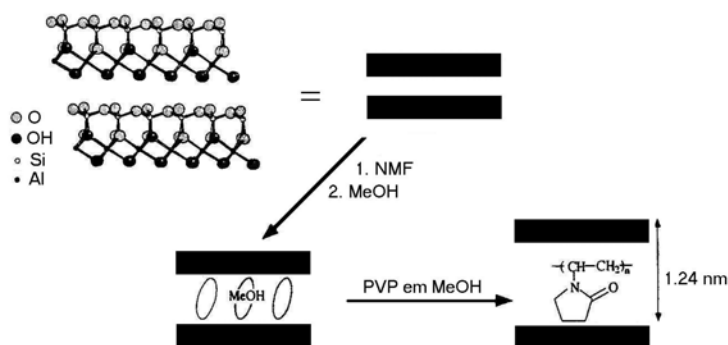


Figura 1.7. Processo de intercalação de polivinilpirrolidona (PVP) em caulinita pelo método do deslocamento do convidado (NMF e MeOH).

A idéia básica é que o alargamento no espaçamento lamelar permite inserir moléculas maiores, como polímeros, aminas ou complexos metálicos, entre as camadas dos silicatos como foi feita com a montmorillonita, por GEURRA<sup>41</sup> et al, que a intercalaram com piridina para o alargamento das lamelas e organofuncionalizaram com o 3-aminopropiltriétoxissilano, usando - a como adsorvente de cátions mercúrio em solução aquosa conforme ilustrado na figura 1.8<sup>41</sup>.

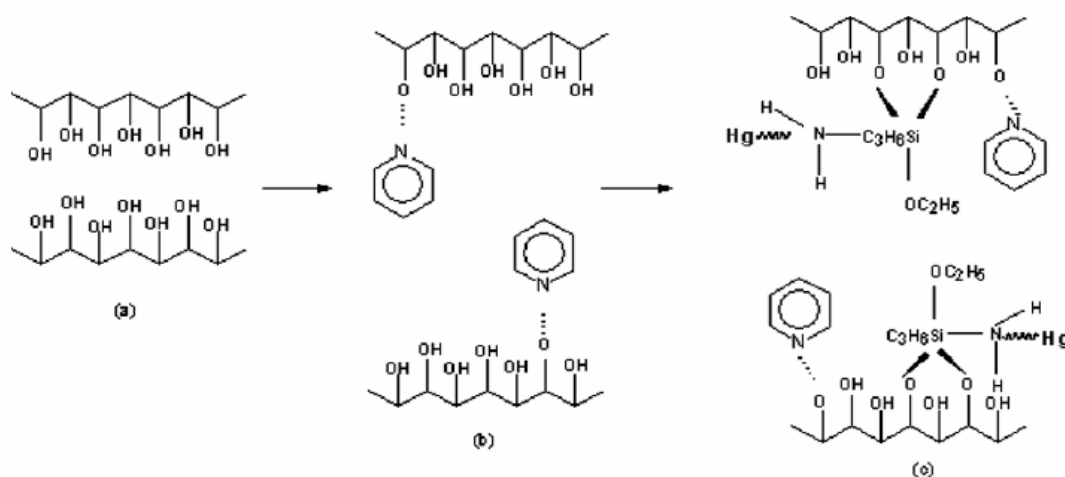


Figura 1.8. Representação esquemática do processo de intercalação e adsorção: a) espaço interlamelar, b) intercalação da piridina, c) intercalação do 3-aminopropiltriétoxissilano e proposta dos modos de complexação do  $\text{Hg}^{2+}$ .

No caso de moléculas grandes como polímeros, a distância lamelar do silicato pode aumentar em tal extensão que ocorre a esfoliação do silicato em dimensão nanométrica e este se dispersa na matriz do polímero<sup>31</sup>.

Esses materiais apresentam a combinação única das propriedades de cada componente, mas dependendo da aplicação, como em fotoquímica e aplicações ambientais ou como carga, o processo de esfoliação não é desejado.

Os minerais argilosos são, portanto, um grupo especial de matrizes inorgânicas que contêm hidroxilas superficiais sendo caracterizadas como boas candidatas para intercalação de diversas espécies convidadas, como os grupos orgânicos de diferentes funcionalidades.

### **1.3.5 Adsorção em superfícies sólidas**

O processo de adsorção ocorre geralmente quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. O adsorbato é um gás ou um soluto que está dissolvido num solvente, pelo qual a matriz possui certa afinidade<sup>42</sup>.

No processo de adsorção, a força das ligações entre o adsorbato (átomos, moléculas ou espécies), e o adsorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido.

Na adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre nem a formação, nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Por outro lado, na adsorção química, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo à formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (superfície). Por isso, o adsorvente e o adsorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade única<sup>42</sup>. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é preso à superfície de um sólido

adsorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

### 1.3.5.1 Isotermas de adsorção

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade do adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e plotada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida como isoterma de adsorção.

Genericamente, as isotermas de adsorção sólido – solução podem ser classificadas, baseadas na forma inicial da isoterma, segundo sistema desenvolvido por GILLES<sup>43</sup>, em quatro classes: S, L, H, e C. Essas classes são divididas em subgrupos dependendo do comportamento em concentração mais alta, conforme ilustrado na Figura 1.7.

A caracterização de cada uma dessas classes:

L (Langmuir): Concavidades para baixo, são as mais comuns e representam adsorção em monocamadas.

S: Côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

H: Representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.

C: Comum em adsorventes microporosos, possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

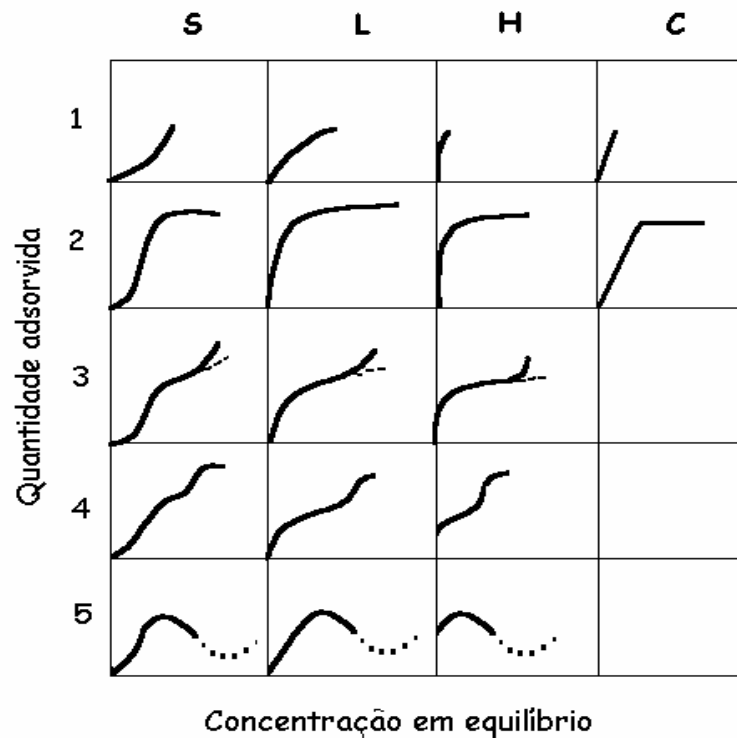


Figura 1.9. Classificação das isothermas segundo Gilles <sup>43</sup>.

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações é para o sistema sólido/gás, que é conhecida como isoterma de Freundlich. Porém, a mais recente são as isothermas de Langmuir <sup>42</sup> e BET (Brunauer, Emmett e Teller)<sup>42</sup>.

O modelo Langmuir admite que a superfície do sólido consiste de um certo número de sítios ativos, onde cada espécie adsorvida interage apenas com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície<sup>42</sup>.

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente forma um sistema que pode ser definido pelas grandezas que aparecem na relação:

$$Nf = \frac{(N_i - N_s)}{m} = \frac{V\Delta C}{m} \quad (1.3)$$

Onde,  $N_f$  é a quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente em gramas;  $\Delta C$  é a variação na concentração do soluto antes ( $C_i$ ) e após a adsorção  $C_f$ , ou seja,  $\Delta C = (C_i - C_f)$ , e  $V$  é o volume total da solução.

Para um sistema em equilíbrio,  $N_f$  é função da fração molar  $X_s$  e da temperatura. Na prática, os experimentos são realizados a temperatura constante, assim, o valor de  $N_f$  é função somente da fração molar da solução,  $N_f = f_T(X_s)$ .

Considerando o sistema no equilíbrio, à temperatura de 298 K e a volume constante, o processo de adsorção de um soluto, em solução, por um sólido adsorvente é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície.

A constante de equilíbrio,  $K$ , pode ser dada por:

$$K = X_1^\sigma X_2' / X_1' X_2^\sigma \quad (1.4)$$

Sendo  $X_1^\sigma$  e  $X_2^\sigma$  as concentrações em termos de frações molares em mol do soluto e do solvente na superfície adsorvente;  $X_1'$  e  $X_2'$  as frações em mol do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas pelas atividades do soluto  $a_1$  e do solvente  $a_2$ , para soluções diluídas.

$$K = X_1^\sigma a_2 / X_2^\sigma a_1 \quad (1.5)$$

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

$$K_e = K/a_2 \quad (1.6)$$

Observando que  $X_1^\sigma + X_2^\sigma = 1$ , a equação 1.6, pode ser descrita como:

$$X_1^\sigma = K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (1.7)$$

Substituindo  $X_1^\sigma$  por  $N_f/N_s$ , onde  $N_f$  é quantidade de soluto por grama de adsorvente, a cada concentração de equilíbrio, e  $N_s$  é o número de sítios

propícios a adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido por grama do adsorvente, pode-se escrever a equação 1.8 como:

$$N_f = N_s K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (1.8)$$

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

O valor de  $K_e$  é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e estar relacionada diretamente com a constante de equilíbrio  $K$ .

Considerando uma aproximação com a condição ideal e trabalhando algebricamente a equação 1.8 obtém-se a equação 1.9, conhecida como equação de Langmuir.

$$\frac{X_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad (1.9)$$

O número de sítios ativos ( $N_s$ ) e a constante de equilíbrio da reação ( $K_e$ ) são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Uma outra forma da equação (1.9) é utilizá-la substituindo a grandeza  $X_s$  por  $C_s$  (concentração molar do soluto na solução sobrenadante), ficando com a forma:

$$\frac{C_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{C_s}{N_s} \quad (1.10)$$

# *Capítulo II*

## *Experimental*



## 2.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

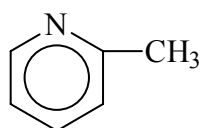
### 2.1 Materiais e Reagentes

O argilomineral interestratificado utilizado foi proveniente da região de Oeiras-PI concedido pela Empresa Armil, sediada na cidade de Parelhas-RN e o outro mineral argiloso utilizado, a montmorillonita, é originária da cidade de Campina Grande – PB.

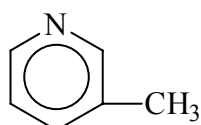
Os reagentes utilizados nesse trabalho estão descritos a seguir.

As aminas alifáticas usadas nas reações de modificações da argila foram:

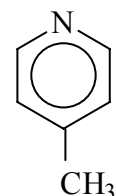
- Etilamina (ALDRICH),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Butilamina (ALDRICH),  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
- Hexilamina (ALDRICH),  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
- Picolina alfa (ALDRICH),



- Picolina beta (ALDRICH),



- Picolina gama (ALDRICH),



Foram utilizados ainda, os seguintes reagentes sem purificação prévia:

- Ácido clorídrico P. A (MERCK)
- Peróxido de hidrogênio P.A (MERCK)
- Ácido cítrico (MERCK)
- Cloreto de sódio P.A (CARLOS ERBA)
- Acetato de sódio (MERCK)

## **2.2 Purificação da argila**

### **2.2.1 Eliminação da matéria orgânica**

A argila em seu estado natural pode conter material orgânico, como madeira, material em decomposição e outros, em grandes quantidades, o que não interessa, uma vez que esses materiais poderiam interferir nas reações futuras a que a argila será submetida. Os materiais orgânicos podem ainda produzir alargamento dos picos no difratômetro de raios-X. Esta matéria orgânica pode ser removida quimicamente utilizando um agente oxidante.

Inicialmente pesou-se 200 mg da argila, que foi lavada com água deionizada e em seguida seca por dois dias à temperatura ambiente. Posteriormente foi adicionada a esta argila sob agitação, 200 cm<sup>3</sup> de uma solução tampão de acetato de sódio, pH 5,0, mantendo-se a agitação aqueceu-se a solução à temperatura de, aproximadamente, 313 K. Foram então adicionados 120 cm<sup>3</sup> de peróxido de oxigênio 100 volumes, e manteve-se as condições de agitação e aquecimento por três dias, para a matéria orgânica ser eliminada. Após esse tempo, a mistura foi centrifugada e lavada três vezes com água deionizada.

### **2.2.2 Eliminação do óxido de ferro**

Os óxidos de ferro podem ser removidos quimicamente. Partindo-se da amostra de argila obtida anteriormente, adicionou-se 150 cm<sup>3</sup> de solução de HCl 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, a mistura foi aquecida a uma temperatura de 313 K. Após 2 h, adicionou-se 0,4 g de NaCl. A mistura foi separada por centrifugação e o sólido obtido foi tratado com 150 cm<sup>3</sup> de ácido cítrico na concentração de 100 g dm<sup>-3</sup> a 313 K sob agitação durante 2 h. O mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes. Finalmente, a argila foi centrifugada.

### **2.2.3 Argila monoiônica**

A argila obtida anteriormente foi suspensa em uma solução de NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup>, durante 7 h, sob agitação a uma temperatura de 313 K. Em seguida, o material obtido foi centrifugado por mais duas vezes. Finalmente, a argila foi centrifugada mais 4 vezes com água deionizada até o teste de cloreto negativo, seca na estufa a uma temperatura de 333 K e submetido à secagem sob vácuo, à temperatura ambiente por pelo menos 24 h.

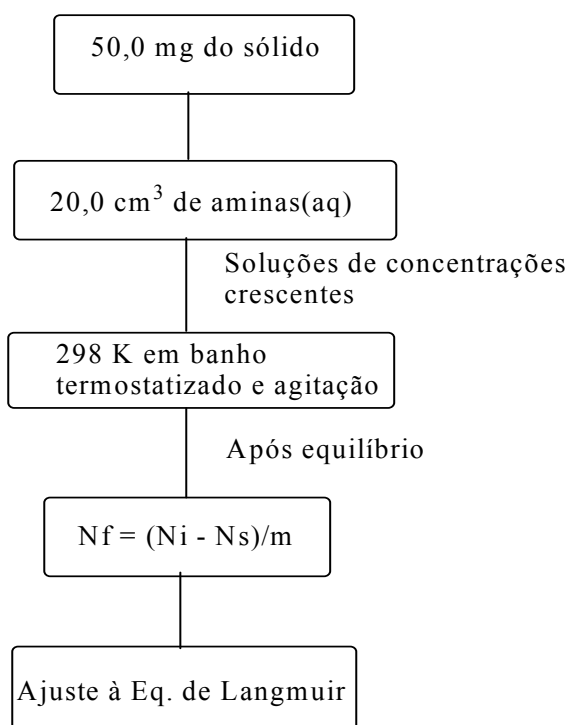
## **2.3 Isotermas de interação**

A obtenção das isotermas de interação das aminas em meio aquoso foi realizada pelo método da batelada resumido na figura 2.1. Nesses ensaios, as amostras de aproximadamente 50 mg de argila interestratificada e 200 mg de montmorillonita foram suspensas em 20,0 cm<sup>3</sup> de soluções aquosas de concentrações 0,01 mol dm<sup>-3</sup> da amina. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K, em tempos variados de 12 a 72 horas, sendo alíquotas do sobrenadante removidas e as quantidades da amina determinadas por método convencional de titulação com HCl. Assim pôde-

se determinar a quantidade de material intercalado ( $N_f$ ) por grama de argila pela diferença entre a quantidade de amina inicial ( $N_i$ ) e presente após o equilíbrio ( $N_s$ ) conforme a equação:

$$N_f = \frac{N_i - N_s}{m} \quad (2.1)$$

Foi estabelecido o tempo da reação de 48 horas para todos os sistemas avaliados, seguindo para os ensaios da influência da concentração da amina, em que o mesmo procedimento foi repetido utilizando concentrações crescentes de amina na faixa entre  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Quando nessa faixa não se obteve um patamar de saturação, soluções com concentrações mais elevadas foram usadas. Os sólidos foram separados do meio reacional por centrifugação a 4000 rpm por 25 minutos sendo então encaminhados para caracterização por análise elementar de CHN, espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de Raios-X.



**Figura 2.1. Representação esquemática do processo de adsorção das aminas em solução aquosa sobre os sólidos.**

## **2.4 Caracterizações**

### **2.4.1 Análise Química do Argilomineral**

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

### **2.4.2 Difratometria de Raios - X**

As medidas difratométricas de Raios-X foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30V e uma corrente elétrica de 20mA. A varredura foi feita na faixa de  $2\theta$  de 1,4 a 50 graus. A radiação utilizada foi a  $\text{CuK}\alpha$ . Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

Estas medidas foram importantes para identificar o tipo de argila obtida e avaliar as alterações na cristalinidade após as reações.

### **2.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

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

## 2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio Jeol JSTM-300, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento de Plasma Science. Estas medidas foram importantes para elucidação da morfologia das partículas.

## 2.6 Calorimetria

Os efeitos térmicos resultantes da interação de aminas com a argila foram acompanhados em um sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277, ilustrado na figura 2.2.

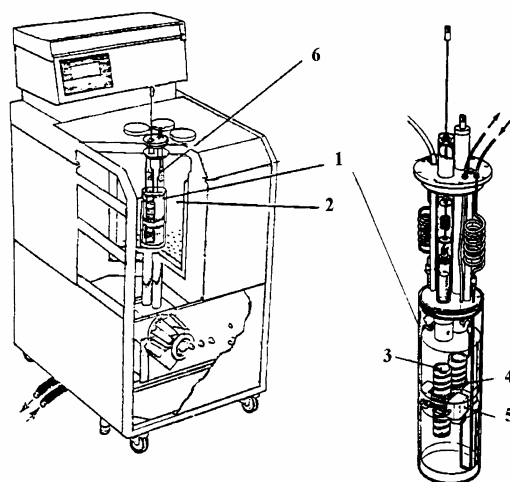


Figura 2.2. Calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277 onde estão ilustrados (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostaticado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostaticado e (6) trocador de calor.

Inicialmente, as amostras são introduzidas no aparelho através dos cilindros de medidas, que estão mantidos à temperatura de  $25 \pm 0,02$  °C, por meio de um banho termostaticado. Esses cilindros são construídos aos pares, sendo cada um deles ocupado pela cela de reação e o outro por uma ampola de referência, ambos construídas em aço inox. As medidas,

no cilindro, ocorrem através de pares de termopilhas que são os sensores de calor e estão posicionados em contato direto com o bloco de medida. O sistema de titulação calorimétrica consiste de uma torre denominada torre de titulação, onde estão localizados um motor de agitação removível, três trocadores de calor e a ampola de reação, conforme a figura 2.3.

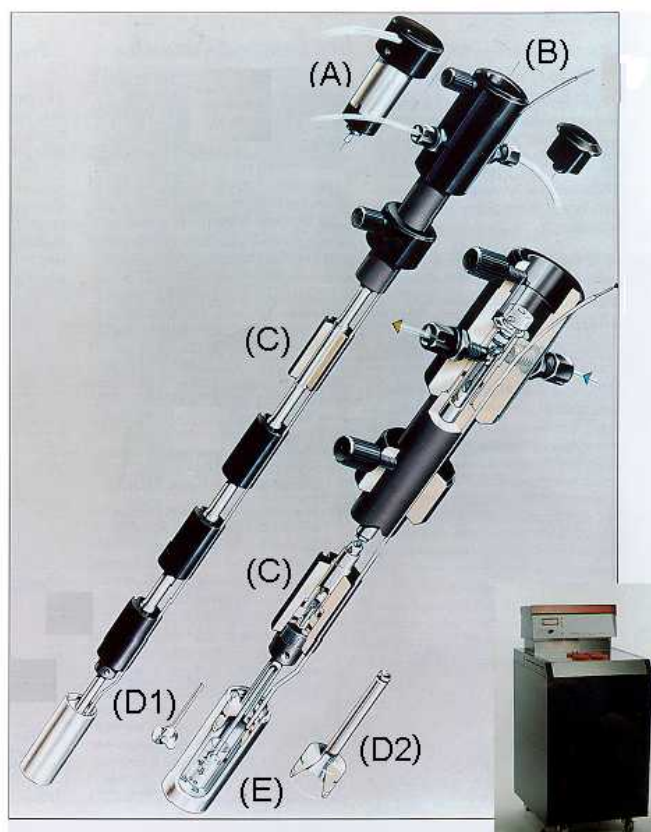


Figura 2.3. Apresentação da cela de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, a qual está acoplada a uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores onde em D<sub>1</sub> temos o tipo hélice e em D<sub>2</sub> o tubular e (E) ampola de reação.

No processo de titulação, uma amostra do sólido de aproximadamente 20,0 mg é suspensa em 2,0 mL de água bidestilada. A ampola é conectada à haste na qual está preso na parte inferior um pequeno agitador confeccionado em ouro. Essa haste é então introduzida vagarosamente no cilindro de medida para termostatização. Ao atingir a

posição na qual se encontram as termopilhas, é ligada a agitação que funciona a 90 rpm. Após estabelecido o equilíbrio térmico, uma microseringa Hamilton de  $0,25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  na qual está a solução da amina titulante é conectada ao sistema de reação por meio de uma cânula de ouro. Quando não se observa variações na linha base, alíquotas da solução aquosa de amina de  $20 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$  são adicionadas sucessivamente. Para cada incremento de solução adicionada, o efeito térmico é detectado enviando um sinal elétrico ao calorímetro, que é ampliado e registrado pelo computador que está interfaciado com o calorímetro. O registro é obtido em forma de uma curva potência versus tempo. O efeito térmico relativo a cada incremento de titulante é obtido através da integral da área sob a curva expressa pela equação:

$$Q = P t \quad (2.2)$$

Na qual Q é o efeito térmico diferencial obtido e P é a potência registrada no tempo t.

Para que o ciclo termodinâmico relativo à interação matriz-cátion seja completo, outros dois experimentos adicionais são necessários: o da titulação de água sobre a matriz hidratada e titulação da solução do titulante sobre água sem sólido presente. Esses processos devem ser realizados em condições idênticas onde se monitora a titulação, obtendo-se os efeitos térmicos integrais de diluição da solução titulante ( $\Sigma Q_{\text{dil}}$ ) e adicional de solvatação do material suspenso em água, que foi nulo para a matriz estudada.



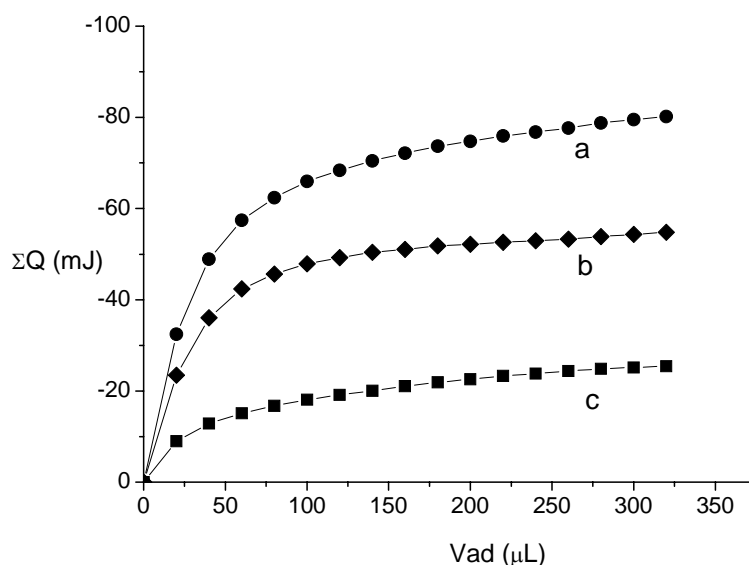


Figura 2.4. Curvas da titulação calorimétrica da interação de hexilamina com a matriz da argila interestratificada, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação  $\Sigma Q_{\text{tit}}$  (a), diluição  $\Sigma Q_{\text{dil}}$  (c) e resultante  $\Sigma Q_{\text{R}}$  (b).

Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante ( $\Sigma Q_{\text{R}}$ ) pode ser determinado pela expressão  $\Sigma Q_{\text{R}} = \Sigma Q_{\text{tit}} - \Sigma Q_{\text{dil}}$ .

A entalpia integral ( $\Delta H_{\text{int}}$ ) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante (J) pela massa (g) da matriz utilizada no processo:  $\Delta H_{\text{int}} = \Sigma Q_{\text{R}}/m$ .

Pelos resultados obtidos da titulação calorimétrica, a mudança de entalpia associada à interação amina-matriz ( $\Delta H_{\text{int}}$ ) pode ser obtida pela expressão:

$$\frac{X}{\Delta H_r} = \frac{1}{(K-1)\Delta H_{\text{int}}} + \frac{X}{\Delta H_{\text{int}}} \quad (2.3)$$

na qual  $X$  é a fração molar da amina na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante,  $\Delta H_r$  é a entalpia integral de reação ( $\text{J g}^{-1}$ ),  $K$  é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e  $\Delta H_{\text{int}}$  é a entalpia específica do processo interativo<sup>45</sup>.

O valor de  $X$  nessa equação é obtido indiretamente uma vez que não é possível determiná-lo experimentalmente devido ao pequeno volume de trabalho. Assim uma isoterma é realizada no laboratório nas mesmas condições que a titulação calorimétrica, ou seja, mantendo-se as mesmas relações massa, volume e concentração. Como os dados da adsorção em batelada que são ajustados à equação modificada de Langmuir, o valor de  $N_s$  no vaso calorimétrico pode ser determinado a partir de uma seqüência de equações discutidas abaixo.

Desse modo, pela expressão  $N_s = N_{ad} - N_f$ , onde  $N_{ad}$  é o número de mols totais adicionados no vaso calorimétrico e  $N_f$  é o número de moles que interagiram com a matriz, pode ser determinada a quantidade de cátion metálico na solução sobrenadante no equilíbrio  $N_{sb}$ .

A quantidade  $N_f$  foi obtida através da equação modificada de Langmuir 1.10 já descrita.

A linearização da curva calorimétrica através do gráfico de  $X/\Delta H_r$  em função de  $X$  permite determinar  $\Delta H_r$  e  $K$  através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

A variação de entalpia molar do processo é então calculada pela expressão:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{int}}{N_f} \quad (2.4)$$

na qual  $N_f$  é o número total de moles que interage com a matriz.

A variação de energia livre de Gibbs é determinada por:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (2.5)$$

na qual  $T$  é a temperatura em escala absoluta e  $R$  é a constante dos gases ideais.

A variação de entropia é obtida pela expressão, para  $T = 298,15$  K:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.6)$$

# *Capítulo III*

## *Resultados e Discussão*

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Caracterizações do Argilomineral Interestratificado

##### 3.1.1. Composição química do argilomineral

Na Tabela 3.1 está apresentada a composição do argilomineral utilizado. Conforme se observa, os resultados sugerem que se trata de uma fase rica em alumínio, ou seja, esses dados são concordantes com a presença de uma argila rica em montmorillonita, illita e/ou caolinita, sendo a presença dessas fases confirmada por difratometria de Raios-X.

Tabela 3.1. Composição química do argilomineral natural.

<i>Constituintes</i>	<i>Percentual</i>
SiO <sub>2</sub>	48,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,17
MgO	2,24

##### 3.1.2 Difratometria de Raios-X

A difratometria de raios-X foi utilizada para identificação, classificação e verificação da cristalinidade do argilomineral. Cada espécie de argilomineral é caracterizada por um tipo particular de estrutura e material interlamelar. Consequentemente, as reflexões basais oferecem o indício conveniente do argilomineral presente na amostra.

Pela análise da difratometria de Raios-X na figura 3.1, a amostra apresenta picos de três fases cristalinas distintas. O primeiro representa a reflexão no plano (001) da montmorillonita, correspondendo a  $2\theta = 6,96^\circ$  equivalente a uma distância interlamelar ( $d$ ) de  $1270 \text{ pm}$ . O segundo pico com reflexão no plano (001), com  $2\theta = 8,86^\circ$  e  $d = 1000 \text{ pm}$ , refere-se à

fase da illita. O terceiro pico indexado a reflexão no plano (001), correspondendo a  $2\theta = 12,5^\circ$  e com  $d = 700 \text{ pm}$ , refere-se à fase da caolinita<sup>17, 45,46</sup>. Este comportamento é compatível com a presença de um mineral argiloso interestratificado do tipo illita–montmorillonita-caolinita<sup>47</sup>.

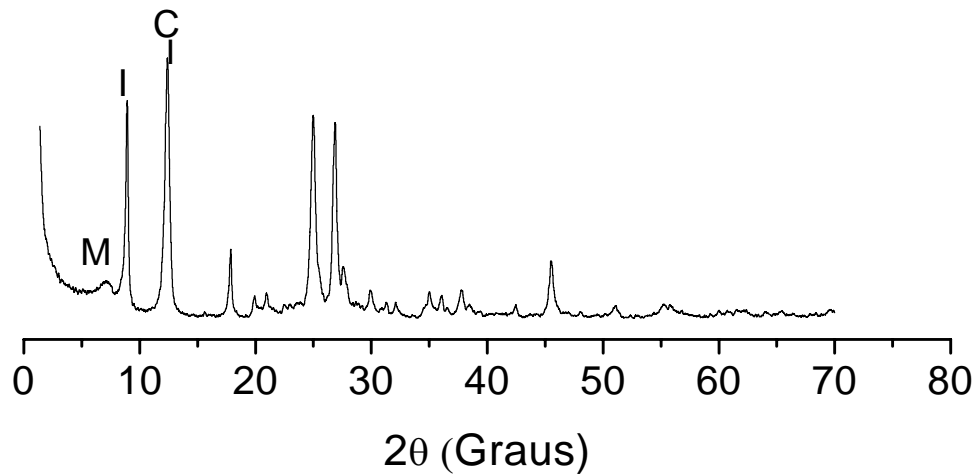


Figura 3.1. Difratograma do mineral argiloso interestratificado.

### 3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acompanhar a textura e morfologia do sólido precursor.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 estão representadas as microscopias sugerindo a presença de uma fase única ao MEV de morfologia em forma de folhas sobrepostas, típicas de argilominerais lamelares.

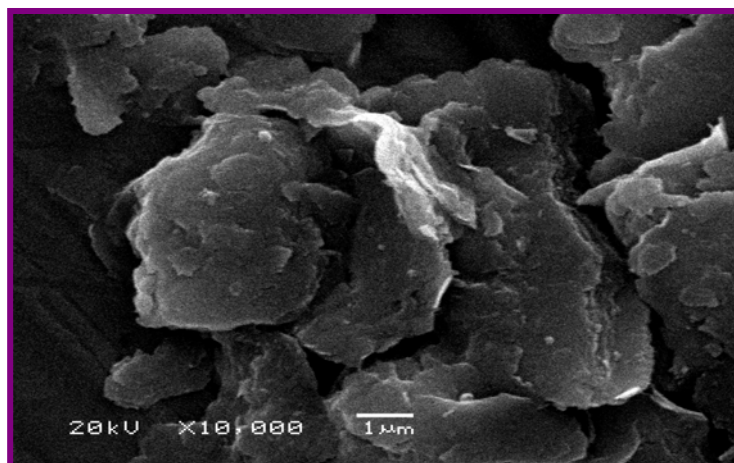


Figura 3.2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila precursora em uma ampliação de 10.000 vezes.

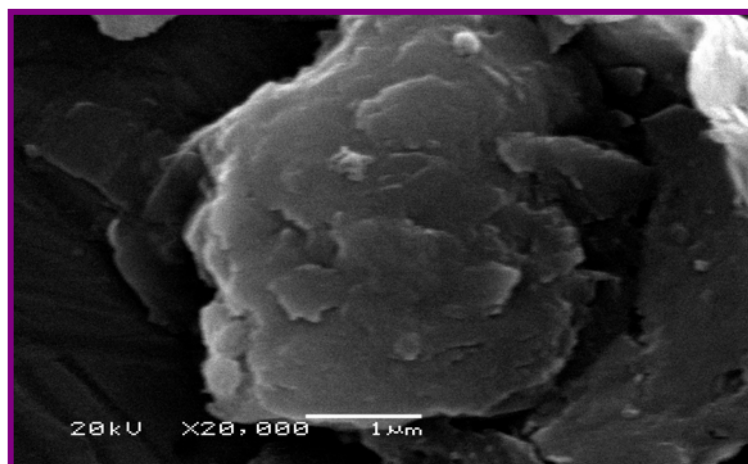


Figura 3.3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila precursora em uma ampliação de 20.000 vezes.

## 3.2 Ensaio de Adsorção

### 3.2.1 Argila interestratificada

#### 3.2.1.1 Isotermas

Na figura 3.4 estão apresentadas as isotermas de interação das aminas alifáticas no argilomineral interestratificado, sugerindo uma interação efetiva. Para a faixa de concentração investigada, as

quantidades máximas de amins que interagiram foram 0,078, 0,24 e 0,26 mmol g<sup>-1</sup> para a série etilamina, butilamina e hexilamina, respectivamente.

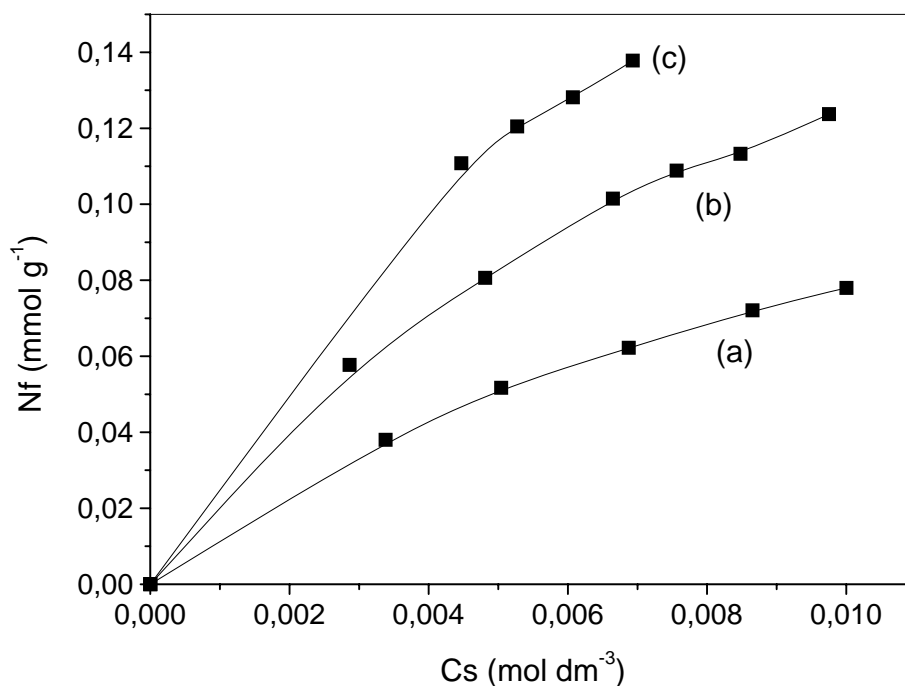


Figura 3.4. Isothermas de interação de amins alifáticas (a) etil (b) butil e (c) hexil com a argila interestratificada em meio aquoso a 298 K.

Esses dados foram ajustados ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir (Eq. 1.10) conforme tabela 3.2, em que coeficientes de correlação significativos foram obtidos. Desse modo os processos interativos se referem a equilíbrio em monocamadas para a todas as amins estudadas.

Tabela 3.2. Dados resultantes do ajuste ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir para os processos de interação entre o argilomineral interestratificado e as amins alifáticas a 298 K

<i>Monoamina</i>	<i>N<sub>f</sub> (mmol g<sup>-1</sup>)</i>	<i>N<sub>s</sub> (mmol g<sup>-1</sup>)</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
etil	0,078	0,16	6221	0,99784
butil	0,120	0,24	4210	0,99666
hexil	0,140	0,26	3889	0,99799

### 3.2.1.2 Difractometria de Raios-X

Os sólidos resultantes de cada processo iterativo foram caracterizados por algumas técnicas como difratometria de Raios-X cujos dados se observa na figura 3.5. Verificou-se que os três componentes presentes se comportaram de formas distintas. Para a montmorillonita interagindo com etilamina, conforme mostra a Tabela 3.3, houve um aumento nos valores de espaçamento basal apesar de uma diminuição na intensidade dos picos.

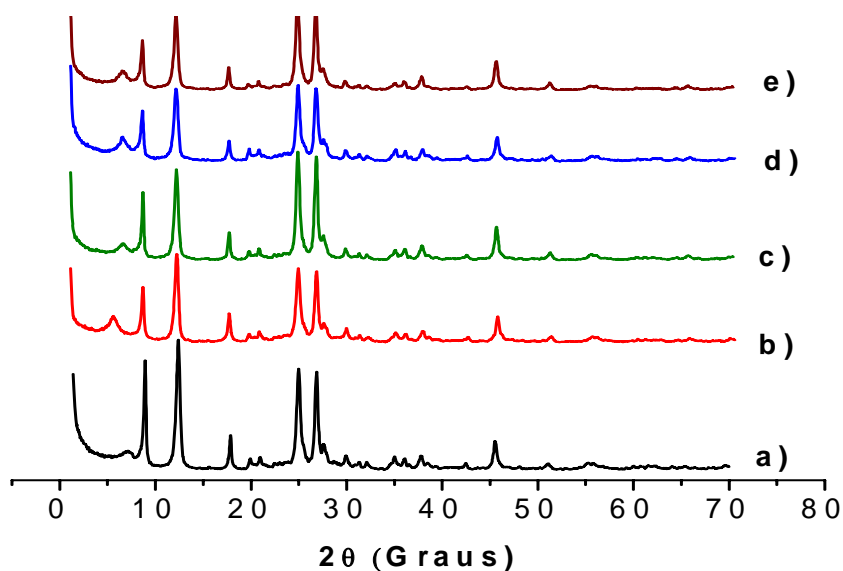


Figura 3.5. Difractogramas de Raios-X para o argilomineral precursor (a) e após interação com etilamina contendo em mmol g<sup>-1</sup> (b) 0,038, (c) 0,062, (d) 0,072 e (e) 0,078.



Tabela 3.3 Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mols de etilamina intercalada na fase montmorillonita.

$N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$2\theta$ (Graus)	$d$ ( $\text{pm}$ )
0,0	6,9	1270
0,038	6,0	1560
0,062	6,5	1330
0,072	6,8	1300
0,078	6,8	1300

De acordo com os dados, observamos que houve um aumento de 290  $\text{pm}$  quando houve a entrada de 0,038  $\text{mmol g}^{-1}$  de etilamina no espaço interlamelar da montmorillonita. Por outro lado, a medida que a quantidade intercalada aumenta não há um aumento linear no espaçamento basal do sólido obtido. Isso sugere que quando a concentração de amina é baixa a cadeia orgânica está entrando em posição perpendicular ao plano de átomos da lamela. A medida que a concentração de amina aumenta ocorre uma competição pelos sítios adsorventes fazendo com que a molécula assuma uma posição ou conformação mais inclinada. No ponto de saturação não ocorre mais variação ou um aumento pronunciado no espaçamento porque nesse ponto as cadeias orgânicas poderão estar em posição paralela ao plano de átomo da lamela.

Esse resultado indica a entrada da etilamina na região interlamelar da montmorillonita. No entanto, para as fases illita e caonilita observa-se que houve apenas interação com a superfície.

Para a interação com butilamina (figura 3.6 e tabela 3.4) verificou-se que em concentração mais baixa o afastamento lamelar foi 70  $\text{pm}$  e nas concentrações maiores 100  $\text{pm}$  sugerindo que nesse caso como a cadeia orgânica é maior, a entrada ocorre mesmo em concentração baixa em uma posição inclinada com relação ao plano da lamela.

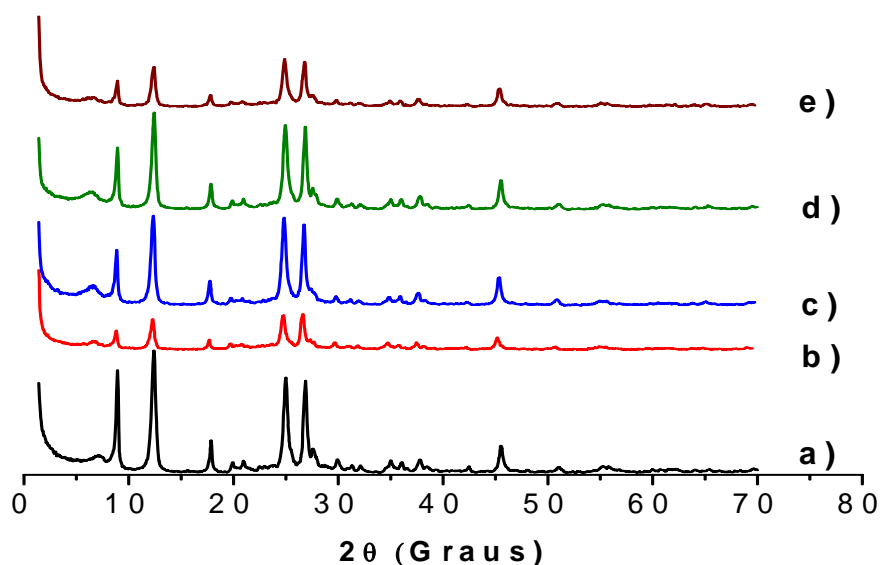


Figura 3.6. Difratoogramas de Raios-X para o argilomineral precursor (a) e após interação com butilamina contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,058, (c) 0,101, (d) 0,113, (e) 0,124.

Tabela 3.4. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de butilamina intercalada na fase montmorillonita.

$N_f (\text{mmol g}^{-1})$	$2\theta (\text{Graus})$	$d(\text{pm})$
0	6,9	1270
0,058	6,6	1340
0,101	6,3	1370
0,113	6,3	1370
0,124	6,3	1370

No caso da intercalação com a hexilamina, foi observado independentemente da quantidade intercalada de amina, o mesmo aumento do valor de espaçamento basal de  $70 \text{ pm}$  foi obtido. Nesse caso, embora varie a quantidade de grupos orgânicos que interagem, o tamanho da cadeia permite um afastamento constante.

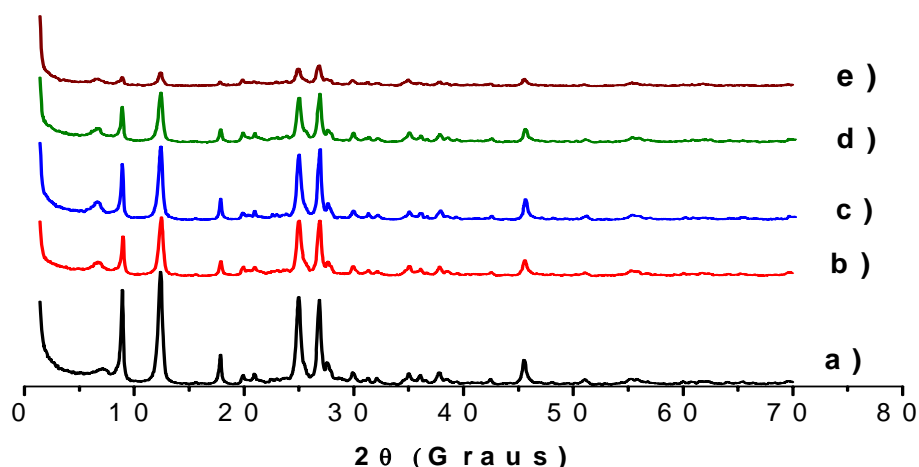


Figura 3.7. Difrátogramas de Raios-X para o argilomineral precursor (a) e após interação com hexilamina contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,091, (c) 0,120, (d) 0,149 e (e) 0,150.

Tabela 3.5. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar, variando a quantidade de número de mols de hexilamina, intercalada na fase montmorillonita.

$N_f (\text{mmol g}^{-1})$	$2\theta (\text{Graus})$	$d(\text{pm})$
0	6,9	1270
0,091	6,6	1340
0,120	6,6	1340
0,149	6,6	1340
0,150	6,6	1340

### 3.2.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos argilominerais puros e das suas formas modificadas pelas aminas alifáticas estão representados na Figura 3.8. Os espectros na região do infravermelho, tanto do argilomineral precursor como dos modificados são bastante semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica dos sólidos.

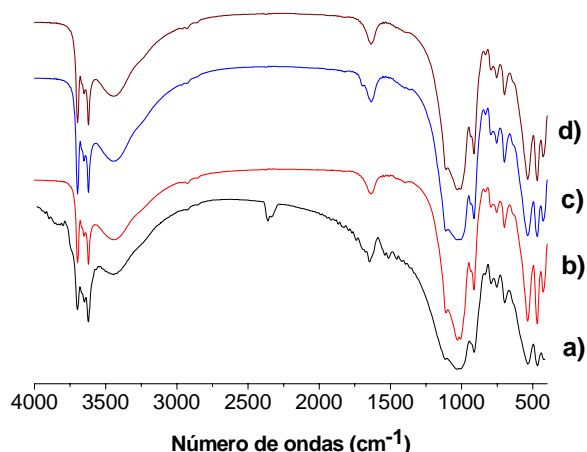


Figura 3.8. Espectros na região do infravermelho para o argilomineral puro (a) com etilamina (b), butilamina (c) e hexilamina (d).

As bandas de vibração de estiramento observadas em  $3698\text{ cm}^{-1}$  e  $3621\text{ cm}^{-1}$ , referem-se a grupos hidroxilas da superfície interna, ligados a cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , respectivamente. Estas bandas são características de argilominerais como montmorillonita, ilita e caolinita<sup>18, 48, 49</sup>.

Em  $3672\text{ cm}^{-1}$  e  $3651\text{ cm}^{-1}$  aparecem às bandas das ligações vibracionais dos grupos hidroxilas da superfície externa, característicos da caolinita<sup>45</sup>. A absorção em  $3452\text{ cm}^{-1}$  na forma de uma banda larga foi referente ao estiramento das moléculas de água de hidratação, presente em minerais argilosos como montmorillonita, ilita e caolinita<sup>50, 51</sup>.

A banda centrada em  $1650\text{ cm}^{-1}$  que aparece no espectro da maioria dos minerais argilosos, representa a deformação angular de águas de hidratação. A deformação fora do plano em  $1130\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao grupo Si-O-Si, exclusivo da montmorillonita; enquanto que em  $1040\text{ cm}^{-1}$  aparece a deformação angular no plano do grupo Si-O-Si, comum nas argilas montmorillonita, ilita e caolinita. A banda correspondente à deformação angular do grupo  $\text{Al}_2 - \text{OH}$ ,  $912\text{ cm}^{-1}$ , é comum em minerais dioctaédricos<sup>18, 48, 50</sup>.

Os picos que aparecem em  $834\text{ cm}^{-1}$ ,  $793\text{ cm}^{-1}$ ,  $754\text{ cm}^{-1}$ ,  $538\text{ cm}^{-1}$ , foram atribuídos à deformação angular do grupo Al–O–Si. Os picos em  $697\text{ cm}^{-1}$  e em  $465\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento do grupo Si–O <sup>48, 49, 51</sup>.

Após a reação com as aminas alifáticas, ocorreu o aparecimento de novas bandas de pequena intensidade relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C – H, respectivamente, em  $2921\text{ cm}^{-1}$  e em  $2856\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo à presença da cadeia orgânica das aminas incorporada a estrutura inorgânica da argila <sup>52</sup>. A ausência aparente da banda na região de  $3350\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento dos -NH da molécula orgânica, pode ser devido ao seu recobrimento provocado pelas bandas largas dos estiramentos dos grupos -OH. A presença de uma amina protonada devido à formação de ligação de hidrogênio (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) seria sugerida pela presença de bandas em  $1509\text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros esta absorção está ausente, indicando que não houve protonação desses grupos presentes na argila modificada.

#### 3.2.1.4 Determinações calorimétricas

A calorimetria é uma excelente técnica para obter informações sobre as interações de moléculas orgânicas com as superfícies de minerais argilosos, mesmo quando este tipo de medida é feito em condições heterogêneas, devido à suspensão do suporte em água. As entalpias de adsorção das aminas alifáticas com a superfície do mineral argiloso foram obtidas por essa técnica, através da medida do efeito térmico resultante da adição de alíquotas do titulante no vaso calorimétrico.

O efeito térmico de adsorção resultante da titulação calorimétrica ( $\sum\Delta_r h$ ) foi obtido a partir da subtração, ponto a ponto, entre as curvas dos efeitos térmicos de titulação e diluições, proporcionando a obtenção das entalpias de interação, a partir da expressão  $\sum\Delta_r h = \sum_{it} h - \sum_{dil} h - \sum_{hid} h$ . Nestes processos os efeitos térmicos de hidratação da matriz  $\sum_{hid} h$  foram nulos. A Figura 3.9 mostra as curvas das titulações da suspensão de 0,03134 g do mineral argiloso em 2,0 cm<sup>3</sup> de água bidestilada de

concentração  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  indicando uma saturação após quinze adições sucessivas de titulante. Esse mesmo comportamento foi seguido para a interação da butil e hexilamina. No ponto de saturação a quantidade máxima do titulante é acomodada na superfície, através do efeito interativo centro ácido-básico de Lewis e para melhor tratamento do sistema, espera-se que aconteça uma distribuição em monocamada da superfície<sup>53, 54</sup>.

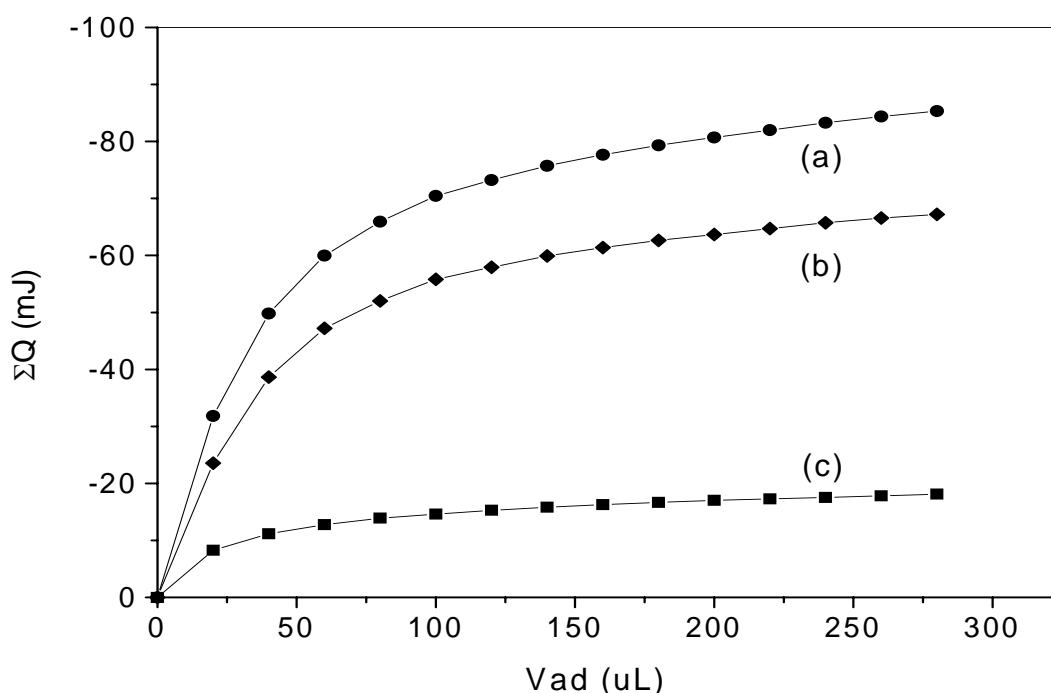


Figura 3.9. Efeitos térmicos da titulação na suspensão de  $0,03134 \text{ g}$  de argilomineral em  $2,0 \text{ cm}^3$  de água bidestilada na titulação com solução de etilamina de concentração  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$ . A curva resultante (b) é obtida pela diferença entre a titulação (a) e a diluição (c).

Desta forma, após o ajuste ao modelo de tratamento de dados, pode-se calcular a variação de entalpia integral ( $\Delta H_{\text{int}}$ ) para a formação de monocamada ( $\Delta H_{\text{mon}}$ ). A partir dos dados obtidos de uma titulação, outras informações a respeito do(s) equilíbrio(s) envolvido(s) na reação podem ser estimados, como por exemplo, a constante de equilíbrio  $K$ , de ionização de prótons<sup>55, 56</sup> e a formação de complexos<sup>57</sup>.

Os dados termoquímicos dos processos interativos são apresentados na Tabela 3.6. Esses dados refletem os efeitos interativos ácido-base de Lewis entre a superfície do mineral argiloso e as aminas. Isto se deve à existência dos centros ácidos da superfície do mineral argiloso que são capazes de interagir com os centros básicos das aminas, apesar de não serem visualizados pela espectroscopia na região do infravermelho.

Tabela 3.6. Valores termodinâmicos obtidos através das titulações calorimétricas de etilamina, butilamina e hexilamina em mineral argiloso interestratificado, quais sejam os valores de  $\Delta H_{mon}$ ,  $\Delta H_{int}$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ .

<i>Aminas</i>	$\Delta H_{mon} (J g^{-1})$	$\Delta H_{int} (kJ mol^{-1})$	$\Delta G (kJ mol^{-1})$	$\Delta S (J mol^{-1} K^{-1})$
<b>Etil</b>	$-0,25 \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	$-4,60 \pm 0,63$	$-27,56 \pm 0,16$	$77 \pm 1$
<b>Butil</b>	$-0,45 \pm 7,1 \cdot 10^{-5}$	$-4,75 \pm 0,82$	$-24,38 \pm 1,24$	$66 \pm 1$
<b>Hexil</b>	$-1,76 \pm 8,5 \cdot 10^{-5}$	$-14,81 \pm 0,96$	$-29,54 \pm 0,60$	$49 \pm 1$

Os valores entálpicos exotérmicos para etilamina, butilamina e hexilamina foram  $-4,60 \pm 0,63$ ;  $-4,75 \pm 0,82$  e  $-14,81 \pm 0,96$   $kJ mol^{-1}$ , respectivamente.

Os dados entálpicos obtidos foram bastante próximos para etil e butilamina, indicando que essas interações poderão ser bastante semelhantes, conforme indicaram os dados de DRX. Por outro lado, para o sistema com hexilamina o valor foi praticamente o triplo. Esse dado sugere uma interação maior com a hexil do que com as demais aminas. Ou seja, apesar da hexilamina possuir uma cadeia orgânica maior, esta pode atingir sítios ácidos que foram inacessíveis para a etil e butilamina. Os valores entrópicos positivos encontrados mostram que as reações são favoráveis para todos os sistemas estudados. Esse fato pode estar relacionado ao fato de que, quando ocorre a interação das aminas alifáticas com a superfície do suporte, o mesmo se desidrata, aumentando o número de moléculas de água que ficam dispersas no sistema final. Isso

resulta num aumento de espécies livres em solução, implicando num sistema mais desorganizado e, portanto, com entropia superior à inicial, indicando que o processo de desidratação tem grande influência nos valores obtidos<sup>53, 58</sup>.

A energia livre de Gibbs para todos os sistemas foi calculada através dos valores de K, pela aplicação da Equação 2.5. Os valores obtidos foram mais favoráveis para o sistema com hexilmina, sugerindo uma espontaneidade evidente na ocorrência das interações.

### 3.2.3 Montmorillonita

#### 3.2.3.1 Isotermas de Monoaminas Alifáticas em Montmorillonita

Os processos interativos entre as aminas alifáticas e montmorillonita estão apresentados nas figuras 3.10 e 3.11. Para a faixa de concentração investigada, as quantidades máximas de amina intercalada foram de 0,16 e 1,33 mmol g<sup>-1</sup> de etilamina e butilamina, respectivamente. Para a interação de hexilamina com montmorillonita na faixa investigada não se obteve um patamar de saturação, por isso a isoterma não será apresentada. As isotermas acima foram classificadas como sendo do tipo 2L para etilamina e 4L butilamina de acordo com a classificação de Gilles<sup>43</sup>.

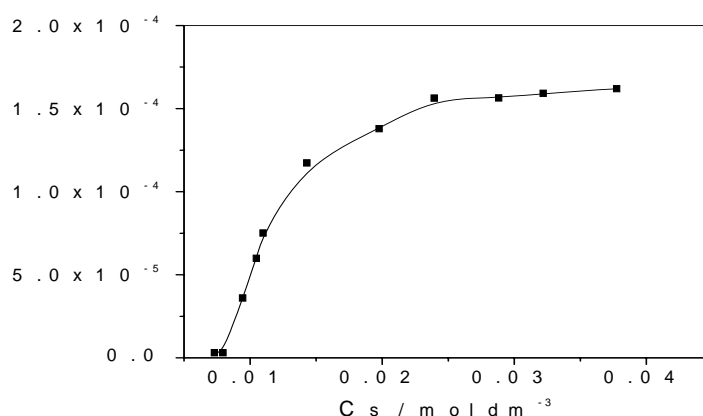


Figura 3.10. Isoterma de interação de etilamina com a montmorillonita em meio aquoso a 298 K.



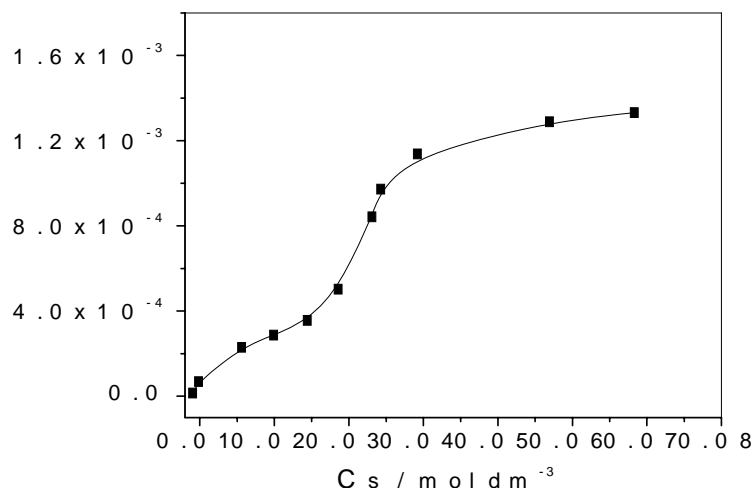


Figura 3.11. Isotherma de interação de butilamina com a montmorillonita em meio aquoso a 298 K.

### 3.2.3.2 Isothermas das Picolinas em Montmorillonita

Os processos interativos entre as aminas aromáticas e montmorillonita estão resumidos através das isothermas apresentadas na Figura 3.12. Para a faixa de concentração investigada, as quantidades máximas de aminas que interagiram foram 1,74, 0,69 e 1,5  $\text{mmol g}^{-1}$  para a série alfa-, beta- e gama-picolina, respectivamente. Esses dados mostram que, apesar de se tratar de isômeros estruturais modificando apenas a posição do grupo metil, há uma diferença acentuada no comportamento das três aminas. A baixa quantidade verificada para a betapicolina ilustra o impedimento estérico provocado pelo grupo metil na posição meta. Assim a quantidade de heteroaminas que reagiu dependeu da posição de grupo metil ligado ao anel orgânico, apresentando as formas alfa e gama um comportamento parecido. Assim, pode ser associado o valor mais alto obtido para alfa picolina com a posição favorável do grupo metil, cujo efeito indutivo induz a densidade de elétron no átomo de nitrogênio básico que pode favorecer a quimisorção de moléculas de heteroaminas nos centros ácidos da superfície da argila. Pelo contrário, o efeito estérico do grupo metil na

beta picolina torna a entrada de moléculas no nanoespaço interlamelar dificultada, causando uma diminuição na quantidade que reage.

Os dados da interação, no entanto, não se ajustaram ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir. Desse modo, os processos interativos foram atribuídos a equilíbrios em multicamadas.

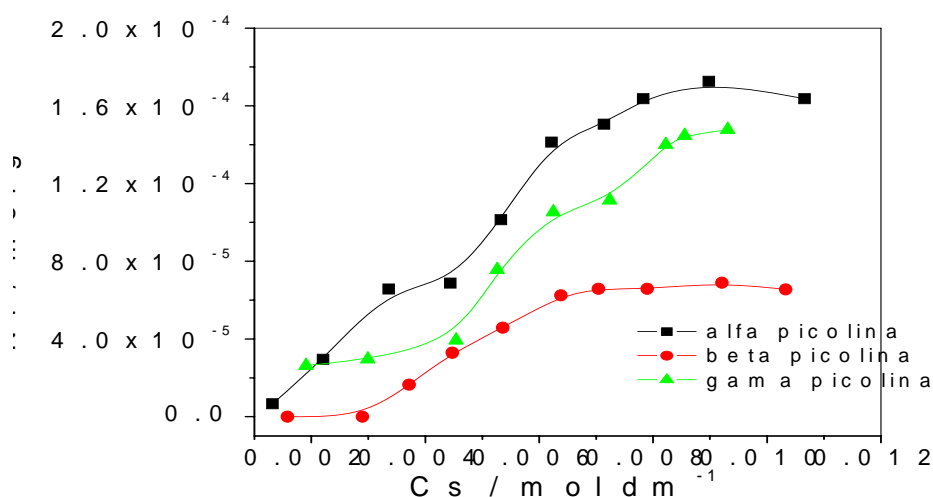


Figura 3.12. Isothermas de interação de aminas aromáticas com a montmorillonita em meio aquoso a 298 K e 1 atm.

### 3.2.3.3 Difractometria de Raios – X

O sólido de partida e os sólidos resultantes dos processos interativos com as aminas alifáticas e aromáticas foram caracterizados por difratometria de raios - X. A análise do difratograma, para o material de partida, figura 3.13-a, mostra um pico principal que representa uma reflexão no plano (001), característico da montmorillonita em  $2\theta = 6,0^\circ$  equivalente a uma distância interlamelar ( $d$ ) de  $1470 \text{ pm}^{59}$ .

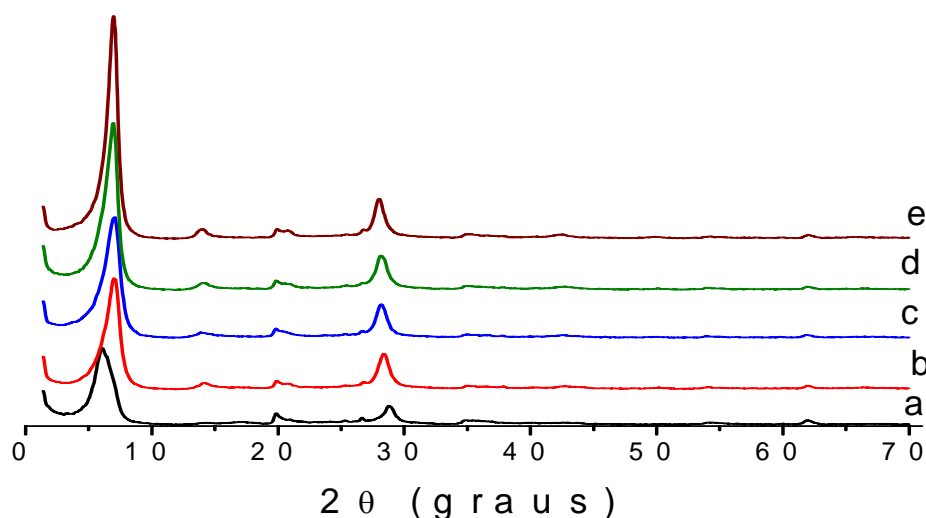


Figura 3.13. Difrátogramas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com etilamina contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,06, (c) 0,11, (d) 0,16 e (e) 0,16.

Os difratogramas da figura 3.13-b,c,d e e, são resultantes da interação entre montmorillonita e etilamina. Verificou-se que após a interação houve uma redução no valor de  $d$ , de  $1470 \text{ pm}$  para aproximadamente  $1270 \text{ pm}$ , indicando uma contração no espaçamento basal em  $200 \text{ pm}$ , conforme mostra a tabela 3.7 e um aumento da cristalinidade do sólido. Esta contração no espaço interlamelar indica que o processo de intercalação foi efetivo, sendo o mesmo, como mostrado na tabela 3.7, independente do número de mols fixos na matriz, já que apesar da sua variação o valor de  $d$  permanece constante. À medida que as moléculas de etilamina entram no espaço interlamelar, as moléculas de água vão sendo expulsas.

Tabela 3.7. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de etilamina intercalada em montmorillonita.

$N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$2\theta$ (Graus)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
0,0	6,0	1470
0,06	6,98	1260
0,11	7,05	1250
0,16	6,92	1270
0,16	6,92	1270

Na interação com a butilamina (figura 3.14 e tabela 3.8) verificou-se que em concentração mais baixa a contração lamelar foi 190  $\mu\text{m}$  e nas concentrações maiores 160  $\mu\text{m}$ . Esses dados sugerem a entrada, ocorrendo mesmo em concentração baixa, em uma posição paralela com relação ao plano da lamela, apesar do maior comprimento da cadeia orgânica maior. Semelhantemente ao proposto para a etilamina, à medida que as moléculas de butilamina entram no espaço interlamelar da montmorillonita ocorre à saída de moléculas de água de coordenação.

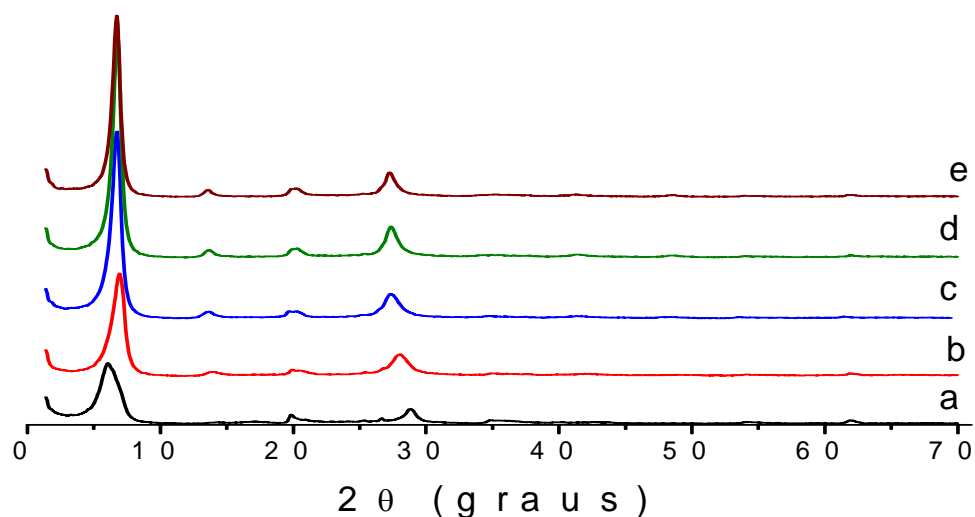


Figura 3.14. Difractogramas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com butilamina contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,23, (c) 0,36, (d) 1,3 e (e) 1,3.

Tabela 3.8. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de butilamina intercalada em montmorillonita.

$N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$2\theta$ (Graus)	$d$ (pm)
0,0	6,0	1470
0,23	6,92	1280
0,36	6,80	1300
1,3	6,67	1320
1,3	6,67	1320

Os sólidos resultantes da interação da montmorillonita com a alfa picolina, figura 3.15a a 3.15e, mostraram independência em relação a quantidade intercalada, pois embora a quantidade de grupos orgânicos que interagem aumente, conforme tabela 3.9, a contração da lamela permanece constante em 200 pm. Assim como as aminas alifáticas, as picolinas entram nas lamelas expulsando as moléculas de água.

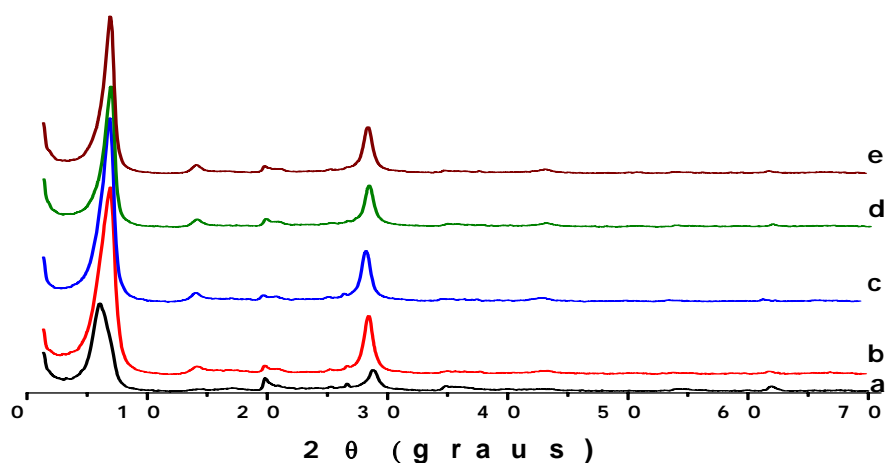


Figura 3.15. Difractogramas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com picolina alfa contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,006, (c) 0,10, (d) 0,17 e (e) 0,16.

Tabela 3.9. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de picolina alfa intercalada em montmorillonita.

$N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$2\theta$ (Graus)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
0,0	6,0	1470
0,006	6,9	1270
0,10	6,9	1270
0,17	6,9	1270
0,16	6,9	1270

Embora a posição do grupo metil na picolina beta seja diferente na picolina alfa, gerando uma conformação molecular e um impedimento estérico diferentes, o seu comportamento é semelhante ao da forma alfa, pois como é mostrado na figura 3.16 e na tabela 3.10, a contração da lamela permanece constante, 190  $\mu\text{m}$ , mesmo com o aumento da quantidade de grupos orgânicos intercalados.

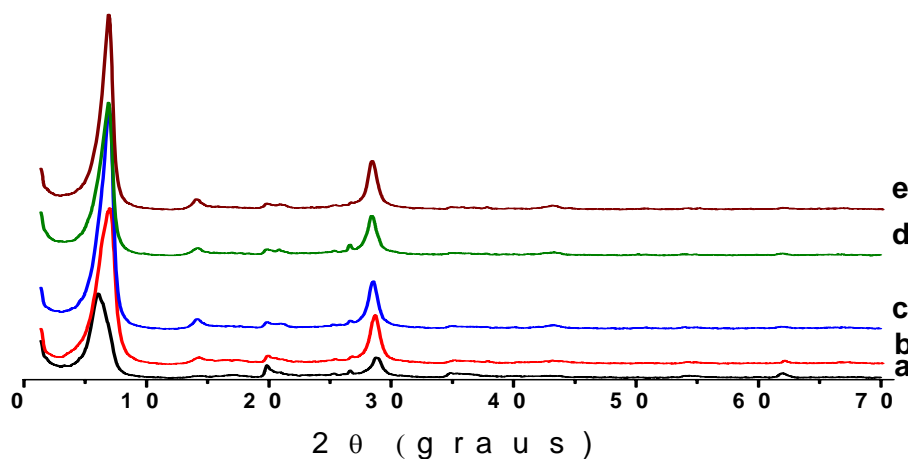


Figura 3.16. Difratoogramas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com picolina beta contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,003, (c) 0,10, (d) 0,14 e (e) 0,14.

Tabela 3.10 Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de picolina beta intercalada em montmorillonita.

$N_f$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$2\theta$ (Graus)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
0,0	6,0	1470
0,003	6,8	1280
0,10	6,8	1280
0,14	6,8	1280
0,14	6,8	1280

Na interação com a picolina gama, figura 3.17, houve uma contração das lamelas em 210  $\mu\text{m}$ , tabela 3.11, com exceção da quantidade intercalada igual 0,05  $\text{mmol g}^{-1}$ , em que a contração foi 140  $\mu\text{m}$ .

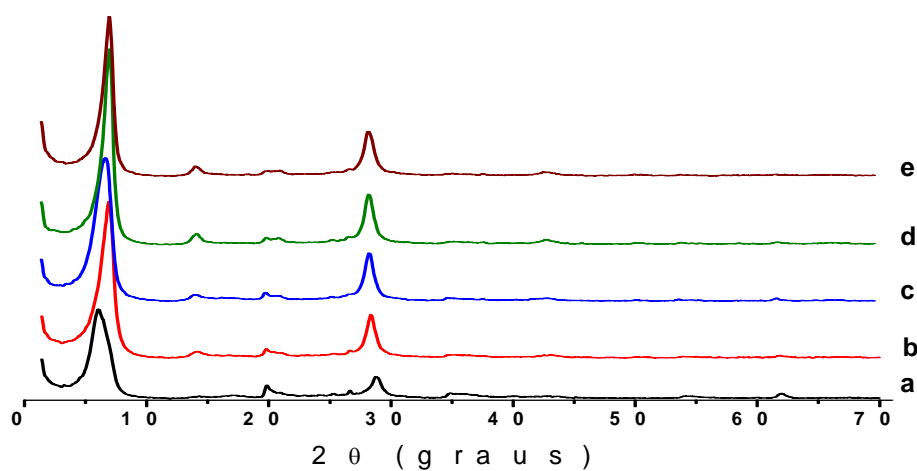


Figura 3.17. Difractogramas de Raios-X para montmorillonita (a) e após interação com picolina gama contendo em  $\text{mmol g}^{-1}$  (b) 0,01, (c) 0,05, (d) 0,06 e (e) 0,06.

Tabela 3.11. Dados de  $2\theta$  e distância interplanar variando a quantidade de número de mol de picolina gama intercalada em montmorillonita.

$Nf (mmol g^{-1})$	$2\theta (Graus)$	$d(pm)$
0,0	6,0	1470
0,01	7,0	1260
0,05	6,6	1330
0,06	7,0	1260
0,06	7,0	1260

### 3.2.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para montmorillonita precursora, como das formas intercaladas são bastante semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica dos sólidos, como mostra a figura 3.13. Para a montmorillonita original uma banda característica em torno de  $3640\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento do grupo Al-OH localizado na folha octaédrica foi observada<sup>60, 61</sup>. A banda larga na região de  $3452\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento dos grupos silanóis (OH) presentes na superfície do suporte, além do OH de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio. A banda assimétrica, centrada em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que aparece em todas as amostras estudadas é característica da deformação angular da ligação de vibração das águas de coordenação. Entre  $1200$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  as bandas características da estrutura interna da matriz de silicato podem ser observadas, correspondendo às vibrações dos grupos O-Si-O e O-Al-O da folha tetraédrica, e também vibrações de deformação para os grupos Si-O, Mg-O e Al-O nas folhas octaédricas.



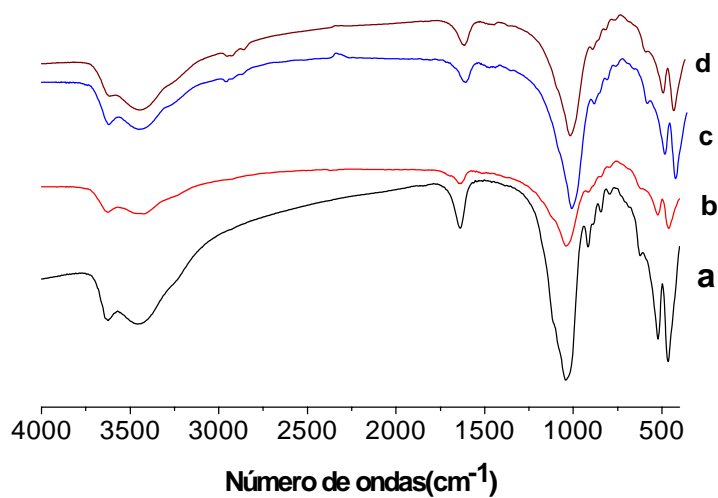


Figura 3.18. Espectros na região do infravermelho para a montmorillonita pura (a) com etilamina (b), butilamina (c) e hexilamina (d).

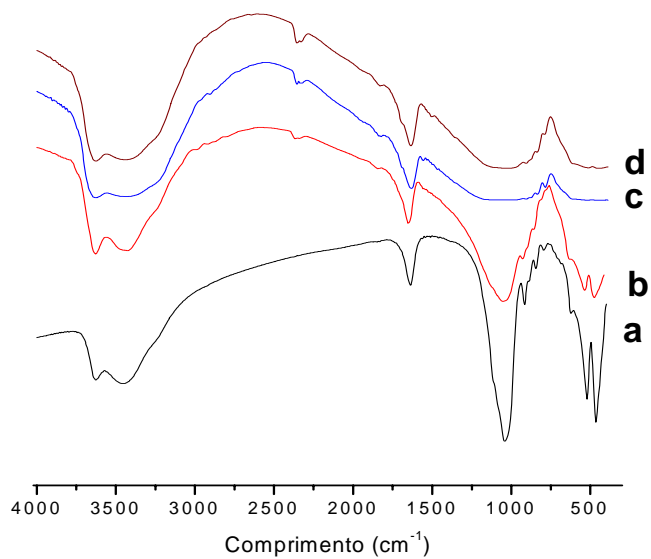


Figura 3.19. Espectros na região do infravermelho para a montmorillonita pura (a) com picolina alfa (b), picolina beta (c) e picolina gama (d).

Após as reações de interação com as aminas alifáticas e aromáticas em montmorillonita observou-se para os seis novos sólidos (Fig. 3.18 b, c e d e 3.19 b, c e d) o aparecimento de duas novas bandas de pequena intensidade em aproximadamente 2950 e 2890  $\text{cm}^{-1}$  relativa a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H<sup>52, 62</sup>.

A banda de deformação simétrica indicando a presença de amina protonada produzida pela ligação de hidrogênio ( $\text{NH}_3^+$ )<sup>62</sup> na faixa de 1515  $\text{cm}^{-1}$  não aparece no espectro indicando que não houve protonação desses grupos presentes na argila modificada.

Desta forma, os resultados sugerem a presença da cadeia orgânica das aminas alifáticas e aromáticas incorporadas à estrutura inorgânica da montmorillonita.

# *Capítulo IV*

## *Conclusões*

#### **4.0 CONCLUSÕES**

No presente trabalho, um argilomineral interestratificado e um argilomineral lamelar expansível foram modificados com grupos orgânicos básicos contendo nitrogênio, derivados de aminas alifáticas e aromáticas. O argilomineral interestratificado foi caracterizado como rico em caolinita, illita e com traços de montmorillonita e o lamelar expansível em montmorillonita. Os novos sólidos poderão ser aplicados como adsorventes para cátions metálicos em solução aquosa.

As diversas reações foram realizadas em condições ambientes e o conjunto de caracterizações efetuadas permitiu concluir que:

1) Todas as aminas se mostraram efetivas nas interações, com tempos reacionais de 48 h.

2) A imobilização dos agentes nitrogenados ocorreu na superfície da caolinita e illita, sem alteração significativa na cristalinidade. No entanto, para a fase montmorillonita do mineral argiloso interestratificado houve a incorporação dos grupos na região interlamelar.

3) Os dados de espectroscopia na região do infravermelho indicaram que as reações foram efetivas pela presença de absorções relativas ao grupo C-H. No entanto, a formação de ligação de hidrogênio entre os grupos MOH e os agentes nitrogenados não foram verificadas em ambos os sólidos.

4) A imobilização dos agentes nitrogenados no argilomineral interestratificado resultaram na incorporação de 0,078, 0,120 e 0,140 mmol g<sup>-1</sup> de etilamina, butilamina e hexilamina, respectivamente.

5) Para a montmorillonita as quantidades adsorvidas de aminas foram 0,16 mmol g<sup>-1</sup> para etilamina e 1,33 mmol g<sup>-1</sup> para butilamina;

enquanto, para as picolinas alfa, beta e gama a incorporação foi de 1,74, 0,69 e 1,5 mmol g<sup>-1</sup>.

6) As análises dos difratogramas resultantes da interação entre montmorillonita e aminas, alifáticas e aromáticas, mostram incorporação dos grupos na região interlamelar, pois em todos os casos houve contração no espaçamento basal.

7) Os valores entálpicos exotérmicos para o argilomineral interestratificado com etilamina, butilamina e hexilamina foram  $-4,605 \pm 0,63$ ;  $-4,749 \pm 0,82$  e  $-14,807 \pm 0,96$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

8) Os valores entrópicos positivos encontrados mostram que as reações são favoráveis, entre o mineral argiloso interestratificado e as aminas alifáticas.

9) A energia livre de Gibbs mostra que há uma espontaneidade evidente na ocorrência de adsorções favoráveis em todos os processos interativos da fase interestratificada com as aminas alifáticas.

# *Capítulo V*

## *Referências Bibliográficas*

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] COELHO, A.C. V., SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., Argilas especiais: O que são caracterização e propriedades? *Química Nova*, **30**: 146, 2007.

[2] GOMES, C. F., Argilas: O que são e para que servem?, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

[3] KONTA, Jiri, Clay and man: Clay raw materials in the service of man, *Applied Clay Science*, **10**: 275, 1995.

[4] MADEJOVÁ, P., FTIR Techniques in clay mineral studies, *Vibrational spectroscopy*, **31**: 1, 2003.

[5] POMOGAILO, A., D., Hybrid Intercalative Nanocomposites, *Inorganic Materials*, **41**: 47, 2005.

[6] JANKOVIC, L., KOMADEL, P., Metal cation – exchanged Montmorillonite Catalyzed Protection of Aromatic Aldehydes with  $Ac_2O$ , *Journal of Catalysis*, **218**: 227, 2003.

[7] MARTÍN, S.M.J., Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal Hazardous Material*, 2007, In Press: [doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.093](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.093).

[8] COSTA, B. J., *Caracterização e Constituição do Solo*, 7ªed, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

[9] AGUIAR, M.R.M.P., GUARINO, A.W. S, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Química Nova*, **25**: 1145, 2002.

- [10] FUKAMACHI, C.R.B., WYPYCH, Fernando, MANGRICH, A.S., Use of  $\text{Fe}^{3+}$  ion probe to study the stability of urea – intercalated Kaolinite by electron paramagnetic resonance, *Journal of Colloid and Interface Science*, **313: 537, 2007.**
- [11] FONSECA, M. G., AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos, *Química Nova*, **26: 699, 2003.**
- [12] JANEK, Marián, EMMERICH, Katja, HEISLER, Stefan, NUESCH, Rolf, Thermally Induced Grafting Reactions of Ethylene Glycol and Glycerol Intercalates of Kaolinite, *Journal of Chemistry Materials*, **19: 684, 2007.**
- [13] MURAKAMI, Junnosuke, ITAGAKI, Tetsuro, KURODA, Kazuyuki, Synthesis of Kaolinite – organic nanohybrids with butanediols, *Solid State Ionics*, **172: 279, 2004.**
- [14] GUIMARÃES, J. L., ZAMORA, P. P., WYPYCH, Fernando, Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **206: 281, 1998.**
- [15] JIANG, T., LI, G., QIU, G., FAN, X., HUANG, Z., Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite, *Applied Clay Science*, **2007.**
- [16] GU, X., EVANS, L., J., Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307: 317, 2007.**
- [17] BRINDELY, G.W., BROWN, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, London: Mineralogical Society, **1980.**



[18] TYAGI, Beena, CHUDASAMA, C. D., JASRA, R. V., Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT – IR spectroscopy, *Spectrochimica ACTA (part A)*, **64: 273, 2006.**

[19] MAHADEVAIAH, N., VENKATARAMANI, B., PRAKASH, B. S. J., Restrictive Entry of Aqueous Molybdate Species into Surfactant Modified Montmorillonite – A Breakthrough Curve Study, *Journal of Chemistry Materials*, **19: 4606, 2007.**

[20] NEWMAN, A.C.D., *Chemistry of clays and clay minerals*, London: Longman Scientific Technical, **1987.**

[21] WANG, Y., XU, H., Geochemical Chaos: Periodic and Nonperiodic Growth of Mixed – Layer Phyllosilicats, *Geochimica*, **70: 1995, 2006.**

[22] SERWICKA, E., M., BAHRANOWSKI, K., Environmental Catalysis by Tailored Materials Derived from Layered Minerals, *Catalysis Today*, **90: 85, 2004.**

[23] SHRIVER, D., F., *Química Inorgânica*. 3ª Edição. Porto Alegre – RS: Artmed, **2003.**

[24] REDDY, C., R., NAGENDRAPP, G., PRAKASH, B.,S., Surface Acidity Study of Mn<sup>n+</sup> - mont Clay Catalysts by FT – IR Spectroscopy: Correlation with esterification Activity, *Catalysis Communications*, **8: 241, 2007.**

[25] SCHÖLLHORN, R. Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials. *Chem. Mater.*, **8: 1747, 1996.**

- [26] WANG, J.; MERINO, J.; ARANDA, P.; GALVÁN, J.-C.; RUIZ-HITZKY, E. Reactive nanocomposites based on pillared clays. *J. Mater. Chem.*, **9**: **161**, **1999**.
- [27] CHATTOPADHYAY, S.; TRAINA, S. J. Spectroscopic Study of Sorption of Nitrogen Heterocyclic Compounds on Phyllosilicates. *Langmuir*, **15**: **1634**, **1999**.
- [28] VAHEDI-FARIDI, A.; GUGGENHEIM, S. Crystal Structure of Tetramethylammonium-Exchanged Vermiculite. *Clays Clay Miner.*, **45**: **859**, **1997**.
- [29] HEINZ, H., VAIA, R. A., KRISHNAMOORTI, R., FARMER, B. L., Self Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity, *Chem. Mater.*, **19**: **59**, **2007**.
- [30] THOMAS, S.; BERTAND, J. A.; OCCELLI, M. L. Incorporation of Chelated Cobalt Complexes and Polyoxocations of Aluminum Montmorillonite. *Chem. Mater.*, **11**: **184**, **1999**.
- [31] SANCHEZ, C., JULIÁN, B., BELLEVILLE, P., POPALL, M., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, **15**: **3559**, **2005**.
- [32] FRANKOWSKI, D. J., CAPRACOTTA, M. D., MARTIN, J. D., KHAN, S. A., SPONTAK, R. J., Stability of Organically Modified Montmorillonites and Their Polystyrene Nanocomposites After Prolonged Thermal Treatment, *Chem. Mater.*, **19**: **2757**, **2007**.
- [33] CHEN-YANG, Y.W., LEE, Y.K., CHEN, Y.T., WU, J.C., High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by

the alternative swelling process, *Polymer*, **48: 2969, 2007.**

[34] BOURY, B.; CORRIU, R. J. P.; STRAT, V. L. Generation of Microporosity in a Hybrid Material. Access to Pillared Amorphous Organosilicate, *Chem. Mater.*, **11: 2796, 1999.**

[35] YOON, K., B.; SUNG, H., D.; HWANG, Y., Y.; NOH, S., K.; LEE, D., Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation, *Applied Clay Science*, **38: 1, 2007.**

[36] JOSEPH, T.; SHANBHAG, G.,V.; SAWANT, D., P.; HALLIGUDI, S., B., Chemoselective *anti*-Markovnikov hydroamination of ethylenic compounds with amines using montmorillonite clay, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **250: 210, 2006.**

[37] TUNNEY, J. J.; DETELIER, C. Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite. *Chem. Mat.*, **5: 747, 1993.**

[38] TAKENAWA, R.; KOMORI, Y.; HAYASHI, S.; KAWAMATA, J.; KURODA, K. Intercalation of Nitroanilines into Kaolinite and Second Harmonic Generation. *Chem. Mater.*, **13: 3741, 2001.**

[39] LETAIEF, S.; TONLE, I., K.; DIACO, T.; DETELLIER, C., Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Applied Clay Science*, doi:10.1016/j.clay.2007.12.007.

[40] KOMORI, Y.; SUGIHANA, Y.; KURODA, K. Direct Intercalation of Poly(vinylpyrrolidone) into Kaolinite by a Refined Guest Displacement Method. *Chem. Mater.*, **11: 3, 1999.**

[41] GUERRA, D., L., AIROLDI, C., VIANA, R., R., Performance of modified montmorillonite clay in mercury Adsorption process and thermodynamic studies, *Inorganic Chemistry Communications*, **11: 20, 2008**.

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

[43] GILLES, C.H., SMITH, D. J., *Colloid Interf. Science*, **47: 755, 1974**.

[44] C. Airoldi, em "Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades", R. F. Farias, Ed. Átomo ,Campinas, p.123 , **2005**.

[45] LADO, M., BEN-HUR, M. et al, Soil mineralogy effect on seal formation, runoff and soil loss, *Applied Clay Science*, **24: 209, 2004**.

[46] KONAN, L.K, et al, Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307: 101, 2007**.

[47] LÓPEZ, I., C., WARD, C., R., Composition and mode of occurrence of mineral matter in some Colombian coals, *International Journal of Coal Geology*, doi:10.1016/j.coal.2007.03.005.

[48] ZHANG, B. et al, Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68: 135, 2007**.

[49] ÖZTOP, B., SHAHWAN, T., Modification of a montmorillonite–illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs<sup>+</sup> ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **295: 303, 2006**.

[50] CROSSON, G.S. et al, Solid-State NMR identification and quantification of newly formed aluminosilicate phases in weathered kaolinite systems, *Journal Phys Chem B*, **110: 723, 2006**.

[51] KIKOUAMA, O.J.R., Salting out of elements Mg and Ca by clay in physiological gastro-intestinal mediums physicochemically simulated, *Applied Clay Science*, **35: 1, 2007**.

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

[53] ROCA, S. and AIROLDI, C., Thermodynamic data of ion exchange on amorphous titanium(IV) phosphate, *Thermochim. Acta*, **284: 289, 1996**.

[54] VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R., SIMONI, J. A. and AIROLDI, C., Use of calorimetric titration to determine thermochemical data for interaction of cations with mercapto-modified silica gel , *Thermochim. Acta*, **328: 247, 1999**.

[55] CHISTENSEN, J. J., IZATT, R. M., HANSEN, L. D. and PARTRIDGE, Entropy Titration. A Calorimetric Method for the Determination of  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ , and  $\Delta S$  from a Single Thermometric Titration , J. A., *J. Phys. Chem.*, **70: 1966, 2003**.

[56] CHRISTENSEN J. J., WRATHAL, D. P. and IZATT, R. M., Calorimetric Dertemination of  $\log K$ ,  $\Delta H^0$  , and  $\Delta S^0$  from Thermometric Titration Data, *Anal. Chem.*, **40: 175, 1968**.

[57] PAOLETTI, P., VACCA, A. and ARENARE, D., Computer Calculation of Stepwise Stability Constants and Heat Changes from Calorimetric Data. System Silver(I)--Pyridine , *J. Phys. Chem.*, **70:193, 1966**.

[58] VIEIRA, E. F. S., SIMMONI, J. A. and AIROLDI, C., *J. Mater. Chem.*, **7**: **1997**, **2249**.

[59] AKÇAY, M., Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**: **16**, **2006**.

[60] ZVIAGINA, B.Z., MCCARTY, D.K., SRODON, J., DRITS, V.A. Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites. *Clays Clay Minerals*, **52**: **399**, **2004**.

[61] ONTEVSKA, S.V., JOVANOVSKI, G., MAKRESKI, P. Vibrational Spectroscopy as Identificational Tool for Some Sheet Silicate Minerals, *Journal of Molecular Structure*, **834**: **318**, **2007**.

[62] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. *Introduction to Spectroscopy*. 2. ed. New York: Saunders College Publishing Co., **1996**.

# 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](#)