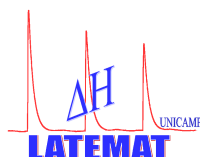




**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Departamento de Química Inorgânica
Laboratório de Termoquímica de Materiais



**“ÁCIDOS SILÍCICOS LAMELARES INTERCALADOS E
ORGANOFUNCIONALIZADOS APLICADOS À SORÇÃO E TERMODINÂMICA
DE INTERAÇÃO”**

TESE DE DOUTORADO

**Aluna: Alane Azevedo Pinto
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi**

Campinas – SP
Agosto de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

P658a	Pinto, Alane Azevedo. Ácidos silícicos lamelares intercalados e organofuncionalizados aplicados à sorção e termodinâmica de interação / Alane Azevedo Pinto. -- Campinas, SP: [s.n], 2010. Orientador: Claudio Airoidi. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Sólidos lamelares. 2. Sorção. 3. Isotermas. 4. Termodinâmica. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Intercalated and organofunctionalized lamellar silicic acids applied to sorption and thermodynamic interaction

Palavras-chaves em inglês: Layered solids, Sorption, Isotherms, Thermodynamic

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador), Flávio André Pavan (UNIPAMPA-RS), Elia Tfouni (FFCL-USP-RP), André Luiz Barboza Formiga (IQ-UNICAMP), Fernando Aparecido Sígoli (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 13/08/2010

DEDICATÓRIA

A todos os meus familiares, com muito amor. Pelas orações, pelas palavras de conforto, incentivo e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

- Ao Amado Deus, por todas as Bênçãos recebidas, pela certeza de que está ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Glória ao Teu nome Senhor.
- Aos meus pais, Maria Jivanda Azevedo Pinto e Jair de Oliveira Pinto, pelo amor incondicional. Aos meus irmãos Adriana, André e Adler, pelas brincadeiras e carinho compartilhados, e a toda minha família, pelo suporte emocional, e por me lembrarem que existe vida fora do laboratório e do mundo acadêmico.
- Ao prof. Dr. Claudio Airoidi, pela orientação, dedicação, e compreensão durante a realização deste trabalho. Ao senhor, a minha profunda admiração e respeito.
- Aos técnicos e amigos Raquel, Helena, Anderson, Fábio, Fabi, Daniel, Vanessa, Paula, Priscila, Iveraldo, Manoel, Nestor, Bueno, Moacir e Neudes pela amizade e análises realizadas.
- Aos professores das bancas do Exame de Qualificação de Área e da Defesa de Tese de Doutorado, André Luiz Barboza Formiga, Pedro Paulo Corbi, Celso Ulysses Davanzo, Flávio André Pavan, Elia Tfouni e Fernando Aparecido Sígoli, por terem aceitado fazer parte das comissões julgadoras, e pelas valiosas sugestões a esse trabalho.
- Aos Professores Ítalo Odone Mazali, Pedro Luiz Onófrio Volpe e Rogério Custódio, pelas contribuições.
- Aos professores e funcionários que direta ou indiretamente cooperaram para a realização deste trabalho.

- Às estimadas amigas e técnicas Neusa e dona Alice, pelo carinho, amizade e pelas palavras de conforto nos momentos necessários.
- Ao Instituto de Química da Unicamp e aos representantes da CPG pela cooperação.
- Aos colegas de laboratório: Elaine, Kaline, Andréa, Thaís, Hérica, Ana Lúcia, Cléo, Maurício Melo, Fernando, Syed, Adnan, Ricardo, Júlio, Margarete, Ramon, Vaeudo, Adriana, Luelc, Camila, Lucas, Gabriel, Thiago, Sérgio, Amanda, Mirian, Leliz, Fê, Fozia, Irlene, Dey, Paulo, Rita, Guerra, Sirlane, Hildo, Victor, Larissa, Jackeline, Jesús, Karina, Elias, Luiz, Abdur, Cleverton, Gláucia e Patrícia, pela amizade e sugestões.
- Às minhas amigas Elaine, Edjane, Tatiana, Taty Siveira, Ana Lúcia e Cida, pelas orações, por todo carinho e sincera ternura.
- Aos meus grandes amigos Ademí, Chico, Cácio e Gladston (Gal) pelos inúmeros momentos de descontração, bem como pelas orações e palavras de incentivo.
- Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

RESUMO DO CURRÍCULO VITAE

1 – Dados Pessoais

- 1.1. Nome: Alane Azevedo Pinto
- 1.3. Data de Nascimento: 22/07/1980
- 1.4. Filiação: Jair de Oliveira Pinto e Maria Jivanda Azevedo Pinto.
- 1.5. Naturalidade: Aracaju-SE
- 1.6. Nacionalidade: brasileira

2 – Formação Acadêmica

- 2.1. Faculdade de Química Licenciatura na Universidade Federal de Sergipe (UFS). Concluído em 26 de abril de 2003.
- 2.2. Pós-Graduação:
- 2.3. Mestrado em Química dos Materiais – UFS. Conclusão: 07 de abril de 2006.

3 – Cursos Científicos Relevantes

- 3.1. Curso de Espectroscopia Vibracional. Prof. Oswaldo Sala. (Carga horária: 18h). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 07/2009.
- 3.2. Calorimetry and Thermal methods in catalysis. (Carga horária: 40h). Lyon – France; June 29, 07/ 2008.
- 3.3. Conference on Solid State Chemistry, 6-11 July 2008; Bratislava; Slovakia. (Carga horária: 40h)

4 – Estágio

- 4.1. Programa de Estágio Docente (PED), Instituto de Química da UNICAMP, Disciplina QO 620 – Química Orgânica Experimental II.

5 - Apresentação de Trabalhos

5.1. Pinto, A. A., Cestari, A. R., Vieira, E. F. Silva da, “Novas Propostas de Formulação de Pastas Cimentantes para Poços de Petróleo: Avaliação da Resistência de Corpos Cimentados Frente ao Ataque Ácido Através da Realização de Planej”, 55ª Reunião Anual da SBPC - Universidade Federal de Pernambuco, 13-18 de julho de 2003; Recife - PE, Brasil.

5.2. Pinto, A. A., Cestari, A. R., Vieira, E. F. Silva da, “Avaliação das Propriedades Térmicas e Químicas de Pastas Cimentadas Aditivadas para Poços de Petróleo”, 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas-MG, 26 de maio de 2003.

5.3. Pinto, A. A., Cestari, A. R., Vieira, E. F. Silva da, “Avaliação de Processos de Interação de HCl com Novas Pastas de Cimento para Poços de Petróleo à Base de Resinas Epóxi”. 29ª Reunião Anual da SBQ – Águas de Lindóia-SP, 22 de maio de 2006.

5.4. Pinto, A. A., Airoidi, C., “Immobilized Kanemite Surface Acting As Favorable Inorganic Support For Uranyl Cation Removal” VIII Conference on State Solid Chemistry, Bratislava, Eslováquia, 06-11 de julho de 2008.

5.5 Pinto, A. A., Guerra, D. L., Airoidi, C., “Adsorption Study Of Mercury Cation On Chemically Modified Clay” VIII Conference on State Solid Chemistry, Bratislava, Eslováquia, 06-11 de julho de 2008.

5.6. Pinto, A. A., de Sousa, K. S., Airoidi, C., “Magadeíta modificada com o silano MPTS para adsorção de chumbo de solução aquosa”, 32ª Reunião Anual da SBQ – Fortaleza-CE, Maio de 2009.

5.7. Pinto, A. A., Airoidi, C., Modified H-Kenyaite With TPT Silane for Cadmium Adsorption from Aqueous Solution, A. A. Pinto*, D. L. Guerra, C. Aroidi, ICAM, Rio de janeiro, 20 a 25 de setembro de 2009.

5.8. Pinto, A. A., Airoidi, C., “Kaneíta Modificada com o Silano 3N Para Sorção de Chumbo e Cádmiu de Solução Aquosa”, 33ª Reunião Anual da SBQ – Águas de Lindóia - SP, Maio de 2010.

5.9. Pinto, A. A., Airoidi, C., “Kanemite Organofunctionalized With Nitrogenated Agent For Cations Removal”, A. A. Pinto*, C. Aroidi, BMIC, Angra dos Reis - RJ, 16 - 20 de Agosto de 20010.

6 – Publicações de Artigos em Revista indexada:

- 6.1. Pinto, A.A., Silva, R.G. da, Miranda, C.R., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., Use of calorimetry to evaluate cement slurry resistance to the attack of acid solutions; *Thermochim. Acta*, 419 (2004) 45-49.
- 6.2. Pinto, A.A., Lopes, E.C.N., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1.Comparative kinetic data from liquid- and solid- phase models, *J. Colloid Interface Sci.*, 292 (2005) 363-372.
- 6.3. Pinto, A.A., Guerra, D.L., Airoidi, C., Viana, R. R., Adsorption of uranyl (II) into modified lamellar Na-kanemite; *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2008) 539-544.
- 6.4. Pinto, A.A; Rocha, F.C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., Synthesis and characterization of epoxy-modified cement slurries—Kinetic data at hardened slurries/HCl interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 327 (2008) 267-274.
- 6.5. Pinto, A.A., Guerra, D.L., Airoidi, C., Viana, R.R., Adsorption of arsenic (III) into modified lamellar Na-magadiite in aqueous medium-thermodynamic of adsorption process; *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 3374-3379.
- 6.6. Airoidi, C., Guerra, D. L., Pinto, A. A., Viana, R. R., Airoidi, C., Layer silicates modified with 1,4-bis(3 aminopropyl)piperazine for the removal of Th (IV), U (VI) and Eu (III) from aqueous media, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 514-523.
- 6.7. Airoidi, C., Guerra, D. L., Pinto, A. A., Viana, R. R., Airoidi, C., Modification of magadiite surface by organofunctionalization for application in removing As(V) from aqueous media: Kinetic and thermodynamic, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2009) 702-709.
- 6.8. Airoidi, C., Guerra, D. L., Carvalho, M. A., Leidens, V. L., Pinto, A. A., Viana, R. R., Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto kanemite for thorium(IV) removal: Thermodynamics and equilibrium study, *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 30-39.

- 6.9. Viana, R. R., Guerra, D. L., Pinto, A. A., Souza, J. A. de, Airoidi, C., Kinetic and thermodynamic uranyl (II) adsorption process into modified Na-Magadiite and Na-Kanemite, J. Hazard. Mater., 166 (2009) 1550-1555.

7 – Patente:

“Silicatos Lamelares e Processo Para Sua Obtenção”. Autores: Denis de Jesus Lima Guerra, Alane Azevedo Pinto, Claudio Airoidi, Inova, Campinas - SP, 2008. Nº do Protocolo: 018080058543.

RESUMO

Os ácidos silícicos magadeíta, kaneíta, e kanemita, com fórmula geral, $\text{Na}_2\text{O}(4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$, definem uma classe de compostos com arranjos lamelares distintos, cujas estruturas permitem não somente intercalações, como também reações de imobilização, uma vez que as propriedades físicas dos silicatos incluem uma elevada capacidade na troca de íons, sendo que o sódio pode ser substituído por próton, outros cátions ou íons amônio quaternários. As matrizes lamelares magadeíta, kaneíta e kanemita foram sintetizadas e tiveram a troca do cátion sódio por prótons, a fim de aumentar a reatividade das mesmas para efetivar processos de intercalação e imobilização. As matrizes sódicas também foram intercaladas com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB, para expandir suas distâncias basais e permitir a incorporação de moléculas volumosas. Tais matrizes e suas formas modificadas foram utilizadas no processo de sorção de cátions metálicos, em solução aquosa, no qual os dados calorimétricos demonstraram que os processos são favoráveis na sorção, verificados através dos valores das grandezas termodinâmicas. Foram utilizadas, também, no processo de sorção de corantes de solução aquosa e na determinação da quantidade de amins intercaladas. Os dados experimentais de sorção foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, no equilíbrio. As matrizes originais e intercaladas foram, então, caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN), termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Os dados de raios X confirmaram o sucesso das intercalações, através do aumento das distâncias basais, devido à entrada de moléculas convidadas na cavidade interlamelar. Os espectros de RMN dos núcleos de carbono e silício no estado sólido comprovaram a incorporação dos agentes sililantes nas estruturas dos ácidos silícicos.

ABSTRACT

The silicic magadiite, kenyaite and kanemite acids with general formula, $\text{Na}_2\text{O}(4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$, defines a class of compounds with distinct layered arrangements, whose structures permit not only intercalation, as well as immobilization reactions, which physical silicates properties include a high capacity in ion exchange properties, being sodium substituted by proton, other cations or quaternary ammonium ions. The lamellar magadiite, kenyaite and kanemite matrices were synthesized and had the sodium cation exchanged by protons, in order to increase the reactivity to execute the intercalation and immobilization processes. The sodic matrices were intercalated with cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, with expansion of their basal distances and also to allow voluminous molecule incorporation. Such matrices and their modified forms had been used in the metallic sorption processes in aqueous solution, in which the calorimetric data demonstrated that these sorptions are favorable, after proving through the thermodynamic data. The same procedure was also used for dye sorption from aqueous solution and the determination of the amount of intercalated amines. The experimental data were adjusted to the Langmuir, the Freundlich and the Temkin models at equilibrium. The original and intercalated matrices had been, then, characterized by X-ray diffractions, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (RMN), thermogravimetry and scanning electronic microscopy. The Xrays data confirmed the success of the intercalation through the increase of the basal distances, due to the entrance of invited molecule in the interlamellar cavity. The RMN spectra for carbon and silicon nuclei in the solid state demonstrated the incorporation of the silylating agents in the silicic acid structures.

LISTA DE SÍMBOLOS

d_{001}	Distância basal
RMN	Ressonância magnética nuclear
DRX	Difração de raios X
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
Namag	magadeíta sódica
Hmag	magadeíta ácida
Nakni	kaneíta sódica
Hkni	kaneíta ácida
Naknm	kanemita sódica
Hknm	kanemita ácida
1N	3-aminopropiltrimetoxissilano
2N	N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina)
3N	N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina)
1S	3-mercaptopropiltrimetoxissilano
Mag-1S	magadeíta funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano
Hkni-1N	kaneíta funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Hkni-2N	Kaneíta funcionalizada com N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina)
Hkni-3N	Kaneíta funcionalizada com N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina)
ctakni	kaneíta intercalada com CTAB
ctaknm	Kanemita intercalada com CTAB
Knic-1N	ctakni funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Knic-2N	ctakni funcionalizada com N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina)
Knic-3N	ctakni funcionalizada com N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina)
Knic-1S	ctakni funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano
Hknm-1N	Hknm funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Knmc-1N	ctaknm funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
Knmc-2N	ctaknm funcionalizada com N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina)
Knmc-3N	ctaknm funcionalizada com N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina)

Knmc-1S	ctaknm funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado
Nf	Número de moles sorvidos
N ^s	Número de moles máximo para a formação da monocamada
R ²	Coeficiente de determinação
R	Constante dos gases ideais
Ni	Número de moles inicial
Nf	Número de moles final
AM	Azul de metileno
AB	Azul brilhante
MF	Matriz funcionalizada
M ²⁺	Solução do metal em água
$\Sigma_{tit}Q$	Somatório do efeito térmico de titulação
$\Sigma_{dil}Q$	Somatório do efeito térmico de diluição
$\Sigma_{hid}Q$	Somatório do efeito térmico de hidratação
Σ_rQ	Somatório do efeito térmico resultante
ΣX	Somatório da fração molar
Δ_rh	Entalpia integral da reação
Δ_{inth}	Entalpia de interação no equilíbrio
K	Constante de proporcionalidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n _C	Número de moles calculados pela porcentagem de carbono
n _N	Número de moles calculados pela porcentagem de nitrogênio
M	Metais divalentes
Org	Compostos lamelares organofuncionalizados
SS	Sequência de sorção
HKni-1C	HKni intercalada com metilamina
HKni-2C	HKni intercalada com etilamina
HKni-3C	HKni intercalada com propilamina
HKni-4C	HKni intercalada com butilamina
HKnm-1C	HKnm intercalada com metilamina

HKnm-2C	HKnm intercalada com etilamina
HKnm-3C	HKnm intercalada com propilamina
HkNm-4C	HKnm intercalada com butilamina
ΔH	Variação de entalpia
ΔG	Variação de energia de Gibbs
ΔS	Variação de entropia
b	Constante de Langmuir relacionada à intensidade da sorção
K_F	Constante de Freundlich relacionada à capacidade da sorção
n	Medida da heterogeneidade do sistema
K_T	Constante de interação de Temkin
B	Constante relacionada à quantidade de soluto sorvida

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos sólidos lamelares de acordo com a carga da lamela.....	03
Tabela 2. Fórmulas idealizadas e detalhes estruturais para os cinco polissilicatos lamelares hidratados de sódio.....	08
Tabela 3. Características dos reagentes e solventes utilizados.....	35
Tabela 4. Agentes sililantes utilizados no processo de organofuncionalização.....	39
Tabela 5. Matrizes obtidas no processo de organofuncionalização dos silicatos magadeíta, kaneíta e kanemita.....	40
Tabela 6. Porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores dos números de moles calculados de carbono (n_C) e nitrogênio (n_N).....	50
Tabela 7. Capacidade máxima de sorção de metais divalentes (M) nos compostos lamelares organofuncionalizados (Org), com sorção máxima (N^s) e sequência de sorção (SS) para interação das matrizes com metais divalentes de solução aquosa.....	94
Tabela 8. Valores da capacidade máxima de sorção, N^s , do corante e dos coeficientes de correlação, R^2 , obtidos através das isotermas de sorção.....	102

Tabela 9. Porcentagem de carbono e nitrogênio obtidos por análise elementar da intercalação das aminas $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n=1$ a 4) e os valores dos números de moles calculados de carbono (n_{C}) e nitrogênio (n_{N}).....104

Tabela 10. Valores da capacidade máxima de aminas intercaladas, N^s , e dos coeficientes de correlação obtidos através das isotermas.....107

Tabela 11. Dados termodinâmicos para interação das matrizes quimicamente modificadas de magadeíta, kaneíta e kanemita com os metais divalentes de solução aquosa, indicando os valores de entalpia (ΔH), energia de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) à $298,15 \pm 0,20$ K.....116

Tabela 12. Resultados do ajuste da sorção de chumbo e cádmio aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a matriz modificada de magadeíta.....120

Tabela 13. Dados de sorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a matriz modificada de kaneíta.....123

Tabela 14. Dados de sorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a matriz modificada de kanemita.....128.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um sólido lamelar.....	02
Figura 2. Disposição idealizada de contra-íons, balanceando as cargas fixas, na região interlamelar de um sólido lamelar carregado negativamente.....	04
Figura 3. Diagrama esquemático do espaço interlamelar da magadeíta, kaneíta e kanemita. Os círculos não preenchidos representam números indefinidos de moléculas de água.....	05
Figura 4. Diferentes orientações das moléculas de água no espaço interlamelar com sódio (A) e expansão da estrutura após reação de intercalação (B).....	06
Figura 5. Estruturas hipotéticas para a formação de silicatos mais espessos, a partir da condensação da makatita: uma folha (a), duas folhas (b), duas folhas condensadas (c), três folhas condensadas (d) e quatro folhas condensadas (e).....	09
Figura 6. Silicato lamelar kanemita com grupos Si-OH terminais apontando alternativamente para cima e para baixo, mostrados ao longo do plano ac.....	14
Figura 7. Conectividade do sódio octaédrico com a vizinhança do silicato lamelar.....	15
Figura 8. Representação esquemática da intercalação de uma espécie convidada em um sólido lamelar em posição paralela (a), inclinada (b) e perpendicular (c).....	18
Figura 9. Condensação entre os grupos alcóxidos e silanóis da superfície da sílica.....	21

Figura 10. Esquema representativo da complexação de arsênico na estrutura lamelar de uma matriz organofuncionalizada, com centros básicos de enxofre e nitrogênio nos agentes sililantes.....	24
Figura 11. Ilustração da intercalação de CTAB em uma matriz lamelar.....	37
Figura 12. Estruturas dos silanos 1N (a), 2N (b), 3N (c) e 1S (d).....	39
Figura 13. Ilustração do sistema calorimétrico para a determinação dos parâmetros energéticos da interação metal-centro básico, mostrando a torre com a cela calorimétrica (A) e todo o sistema calorimétrico (B).....	44
Figura 14. Difrátogramas de raios X para os compostos sódicos de magadeíta (a), kaneíta (b) e kanemita (c).....	52
Figura 15. Difrátogramas de raios X dos compostos lamelares ácidos (a) e com CTAB (b) da magadeíta (A), kaneíta (B) e kanemita (C).....	53
Figura 16. Difrátograma de raios X para Mag-1S.....	54
Figura 17. Difrátogramas de raios X de HKni-1N (a), HKni-2N (b), HKni-3N (c).....	55
Figura 18. Difrátogramas de raios X de ctaKni-1N (a), ctaKni-2N (b), ctaKni-3N (c), ctaKni-1S (d).....	56
Figura 19. Difrátograma de raios X de HKnm-1N.....	57

Figura 20. Difrátogramas de raios X de ctaKnm-1N (a), ctaKnm-2N (b), ctaKnm-3N (c), e ctaKnm-1S (d).....	58
Figura 21. Espectros na região do infravermelho da Namag (a) Hmag (b) e da Mag-1S (c).....	59
Figura 22. Espectros na região do infravermelho da NaKni (a) HKni (b), HKni-1N (c), HKni-2N (d), e HKni-3N (e).....	60
Figura 23. Espectros na região do infravermelho da NaKnm (a), HKnm-1N (b), Knmc-1N (c), Knmc-2N (d), Knmc-3N (e) e Knmc-1S (f).....	60
Figura 24. RMN de silício em A para Namag (a), Mag-1S (b) e de carbono em B para Mag-1S.....	63
Figura 25. RMN de ^{29}Si para HKni-1N (a), HKni-2N (b) e HKni-3N (c).....	65
Figura 26. RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) para Knic-1N (a), Knic-2N (b) e Knic-3N (c).....	66
Figura 27. RMN de ^{29}Si (a, b) e ^{13}C (c) para Knm (a), HKnmAP (b, c).....	68
Figura 28. RMN de ^{29}Si para Knmc-1N (a), Knmc-2N (b), Knmc-3N (c), e Knmc-1S (d).....	69
Figura 29. RMN de ^{13}C para Knmc-1N (a), Knmc-2N (b), Knmc-3N (c), e Knmc-1S (d).....	69
Figura 30. Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) da Namag (a, c), e da Hmag (b, d).....	73

Figura 31. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) da Namag (a, c) e Mag-1S (b, d).....	74
Figura 32. Curvas termogravimétricas (a) e derivada (b) da Na-kaneíta.....	75
Figura 33. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das matrizes: HKni-1N (a), HKni-2N (b) e HKni-3N (c).....	76
Figura 34. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das matrizes: Knic-1N (a), Knic-2N (b), e Knic-3N (c).....	77
Figura 35. Curvas termogravimétricas e derivadas da Na-Knm (a, b) e da HKnm (c, d).....	79
Figura 36. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) da HKnm-1N (a), Knmc-1N (b), Knmc-2N (c), Knmc-3N (d), e Knmc -1S (e).....	80
Figura 37. Fotomicrografia eletrônica de varredura para magadeíta (a), H-magadeíta (b), kaneíta (c), H- kaneíta (d), Kanemita (e), e H-Kanemita (f), com aumento de 1000 a 20000 vezes.....	83
Figura 38. Fotomicrografia eletrônica de varredura para <i>para Mag-1S (g), HKni-2N (h), Hkni-3N (i), HKnm-1N (j)</i> , com aumento de 1000 a 20000 vezes.....	84
Figura 39. <i>Fotomicrografia eletrônica de varredura para Knic-1N (k), Knic-3N (l), knmc-1N (m), Knmc-2N (n), Knmc-3N (o) e Knmc-1S (p), com aumento de 1000 a 20.000 vezes.....</i>	85
Figura 40. Isoterma de concentração e linearização para sorção de Pb^{2+} (A) e Cd^{2+} (B) pela Mag-1S de solução aquosa.....	87

Figura 41. Isoterma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pelas matrizes HKni-1N (A, B) e Knic-2N (C,D).....89

Figura 42. Isoterma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pelas matrizes HKnm-1N (A, B) e Knmc-3N (C, D).....91

Figura 43. Estrutura dos corantes azul de metileno (A) e azul brilhante (B).....96

Figura 44. Influência do pH na sorção dos corantes reativos azul de metileno (A) e azul brilhante (B) em Mag-1S.....97

Figura 45. Influência do tempo na sorção dos corantes reativos azul de metileno (A) e azul brilhante (B) pela matriz Mag-1S.....99

Figura 46. Influência da concentração na sorção dos corantes AM e AB pelas matrizes Mag-1S (A,B) e AB pela HKni (C).....100

Figura 47. Esquemas propostos para as interações da Mag-1S com os corantes AM (A) e AB (B).....102

Figura 48. Difração de raios X para HKni intercalada com: metil- (a), etil- (b), propil- (c) e butilaminas (d).....104

Figura 49. Isotermas de intercalação de metilamina e butilamina e suas respectivas linearizações para as matrizes HKni -1C (A) e HKnm 4C (B).....105

Figura 50. Efeitos térmicos resultantes das isotermas de sorção (A) e linearização (B) de cádmio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ em 20,00 mg de Mag-1S, na temperatura de $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$	109
Figura 51. Efeitos térmicos resultantes das isotermas de sorção (A) e linearização (B) de chumbo, cádmio e cobre $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ em 20,00 mg de Knic-3N, na temperatura de $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$	112
Figura 52. Efeitos térmicos resultantes das isotermas de sorção (A) e linearização (B) de chumbo, cádmio e cobre $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ em 20,00 mg de Knmc-3N, na temperatura de $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$	115
Figura 53. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) e Cd^{2+} (B) de solução aquosa pela Mag-1S.....	119
Figura 54. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela ctaKni-1N.....	122
Figura 55. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knmc-3N.....	126.

ÍNDICE

1. Introdução.....	01
1.1. Sólidos Lamelares.....	01
1.2. Ácidos Silícicos Lamelares.....	07
1.3. Intercalação.....	17
1.4. Modificação química de superfícies.....	20
1.5. Sorção de metais, corantes e o modelo de Langmuir.....	22
1.6. Calorimetria.....	28
1.7. Modelos de sorção.....	29
2. Objetivo.....	33
3. Procedimento experimental.....	35
3.1. Reagentes e Solventes.....	35
3.2. Matrizes sódica, ácida e intercalada com CTAB.....	36
3.3. Isotermas de intercalação das monoaminas.....	38
3.4. Organofuncionalização das matrizes.....	38
3.4.1. Reagentes.....	38
3.5. Sorção de íons metálicos divalentes nas matrizes organofuncionalizadas.....	41
3.6. Sorção dos corantes reativos azul de metileno e azul brilhante pela magadeíta organofuncionalizada.....	42
3.7. Determinação das grandezas termoquímicas.....	43
3.8. Caracterização.....	46
4. Resultados e discussão.....	49
4.1. Análise Elementar.....	49
4.2. Difração de raios X.....	51
4.2.1. Magadeíta sódica organofuncionalizada.....	54
4.2.2. Kaneíta ácida organofuncionalizada.....	55
4.2.3. ctakni organofuncionalizada.....	56
4.2.4. Kanemita organofuncionalizada.....	57

4.3. Espectroscopia na região do infravermelho.....	59
4.4. Ressonância Magnética Nuclear.....	62
4.4.1. Compostos lamelares de magadeíta organofuncionalizados.....	63
4.4.2. Compostos lamelares de kaneíta organofuncionalizados.....	65
4.4.3. Compostos lamelares de kanemita organofuncionalizados.....	67
4.5. Análise térmica.....	72
4.5.1. Compostos de magadeíta.....	72
4.5.2. Compostos de kaneíta.....	75
4.5.3. Compostos de kanemíta.....	79
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	82
4.6.1. Matrizes organofuncionalizadas na forma sódica de magadeíta e ácida de kaneíta e kanemita.....	84
4.6.2. Matrizes híbridas de kaneíta e kanemita obtidas a partir da forma intercalada com o surfatante CTAB.....	85
4.7. Sorção a partir de solução aquosa.....	86
4.8. Determinação da quantidade de aminas intercaladas.....	103
5. Dados termodinâmicos obtidos por titulação calorimétrica.....	107
6. Modelos de Sorção.....	118
7. Conclusão.....	131
8. Referência bibliográfica.....	135
9. Anexos.....	141

1 – INTRODUÇÃO

1.1. Sólidos Lamelares

Do ponto de vista estrutural os sólidos lamelares são formados pelo empilhamento de planos, originando as camadas ou lamelas, que são, na sua maioria, constituídas por átomos ligados covalentemente. Nesse tipo de sólido há ligações covalentes entre átomos de um mesmo plano e ligações do tipo van der Waals entre átomos de camadas adjacentes, ou seja, sólidos com estruturas lamelares possuem planos basais de átomos que estão firmemente ligados, dentro dos planos, mas fracamente ligados na direção perpendicular a eles [1-3]. Dessa forma, os sólidos lamelares usualmente exibem um elevado grau de anisotropia em suas propriedades físicas que resulta do fato de as ligações intralamelares serem muito mais intensas do que as ligações interlamelares. Assim, segundo a IUPAC, um composto lamelar é um material cristalino em que os átomos em uma lamela estão ligados por ligações químicas, enquanto os átomos de lamelas adjacentes interagem por interações físicas. Nesses materiais, uma unidade lamelar pode ser vista como uma macromolécula planar gigante, enquanto o sólido pode ser considerado como um cristal formado pelo empilhamento destas macromoléculas planares [1].

Em um composto lamelar a distância entre duas lamelas adjacentes é chamada distância basal, sendo representada pela letra “d”. Os valores de distância basal dependem da natureza do composto; entretanto, podem assumir valores típicos na faixa de 0,30-2,0 nm. Como exemplos podemos citar a grafita com 0,33 nm e as esmectitas (argilas naturais) com cerca de 1,0 nm. Quando a espessura da lamela é subtraída da distância interlamelar, a distância livre entre os planos adjacentes é chamada de altura da galeria [1]. Por outro lado, o espaço livre entre duas lamelas adjacentes é chamado de região interlamelar, como pode ser melhor visualizado através da Figura 1.

Com relação à natureza das lamelas, um sólido lamelar pode ter natureza inorgânica ou orgânica, no que depende dos constituintes da lamela. Dessa forma, não há qualquer problema nessa classificação em se tratando da natureza da molécula que pode ser relacionada aos tipos inorgânicos ou orgânicos. A montmorilonita, por exemplo, é um sólido lamelar inorgânico. A grafita, sendo constituído por apenas átomos de carbono, também deve ser considerado como um tipo inorgânico. Porém, alguns problemas poderiam surgir no caso de uma molécula ser de natureza mista. O adjetivo “inorgânico-orgânico” deve ser usado quando as lamelas de uma molécula planar são do tipo inorgânico e os grupos orgânicos são unidos covalentemente a elas. Neste caso, em que as lamelas são de natureza mista, os adjetivos inorgânico-orgânicos, ou orgânico-inorgânicos são sugeridos, de acordo com a prevalência dos grupos inorgânicos ou orgânicos, respectivamente. É válido lembrar que, atualmente, na sua grande maioria, muitos compostos lamelares são do tipo “inorgânico-orgânicos” [1].

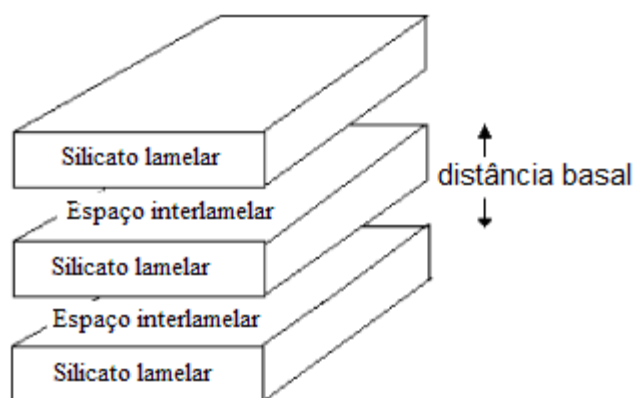


Figura1. Representação esquemática de um sólido lamelar

Uma segunda classificação deve ser feita com base na presença ou ausência de cargas fixadas na superfície lamelar. Nessa classificação, os sólidos lamelares devem ser subdivididos nas classes: dos sólidos lamelares não carregados (ou eletricamente neutros) e dos sólidos lamelares carregados. Os

sólidos lamelares mais comuns são subdivididos de acordo com a carga das lamelas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos sólidos lamelares de acordo com a carga da lamela.

Sólido	Fórmula
I - Lamelas Não Carregadas	
(a) Lamelas Isolantes	
Kaolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Diquita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Serpentina	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Pirofilita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
(b) Lamelas de Condução Eletrônica	
Grafita	C_n
Metais de transição	MX_2 (M = Ti, Zr, Hf, V; X=S, Se, Te)
II – Lamelas carregadas	
(a) Carregadas Negativamente	
Ácidos silícicos lamelares	$\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$
Montmorilonita	$\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Saponita	$\text{Ca}_{x/2}\text{Mg}_3(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Vermiculita	$(\text{Na}, \text{Ca})_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
(b) Carregadas Positivamente	
Hidrotalcita	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hidróxidos duplos lamelares	$[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{A}_{x/n}]\text{mH}_2\text{O}$

Uma informação importante a ser destacada em relação aos sólidos lamelares não carregados, tais como a kaolinita, é que nas intercalações desses compostos, as interações hóspede-convidado são fracas e essencialmente do tipo

dipolo-dipolo, ou através de ligação de hidrogênio. Nos materiais lamelares com condução eletrônica, tais como grafita, os hospedeiros lamelares exibem propriedades de intercalação do tipo redox. Eles são capazes de intercalar metais, e/ou não-metais, enquanto um número equivalente de elétrons entra ou sai da banda de condução dos mesmos. Dessa forma, uma carga elétrica é induzida pelas espécies intercaladas para a matriz lamelar hospedeira, ou vice-versa [1].

Nos sólidos lamelares carregados negativa ou positivamente, as cargas elétricas são neutralizadas por contra-íons positivos ou negativos, que ocupam a região da galeria entre as lamelas, como pode ser observado através da Figura 2. Os sólidos, então, devem ser classificados como catiônicos ou aniônicos, respectivamente [1,3]. As camadas adjacentes são unidas aos contra-íons interlamelares através de ligação iônica. Quando grupos ácidos são introduzidos na estrutura lamelar, as ligações de hidrogênio também ocorrem entre as camadas adjacentes [1].

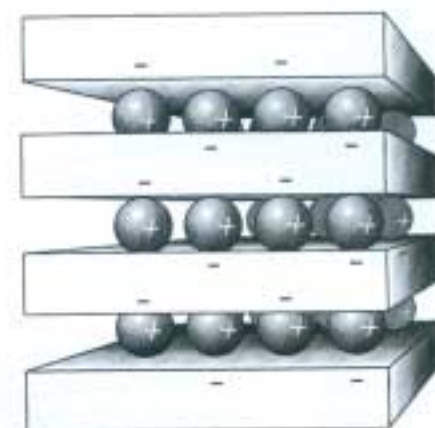


Figura 2. Disposição idealizada de contra-íons, balanceando as cargas fixas, na região interlamelar de um sólido lamelar carregado negativamente.

Devido à presença dos contra-íons que contrabalançam as cargas, o espaço interlamelar é geralmente acessível a moléculas de água, que podem provocar um inchamento da estrutura na direção perpendicular aos planos que formam as lamelas. Conseqüentemente, a localização de moléculas de água no

espaço intergaléria, levando-se em consideração a pressão relativa de vapor d'água, controla largamente os aspectos mecânicos, as propriedades ácido-base, a condutividade iônica, e os comportamentos de troca iônica dos sólidos lamelares [3,4].

Um diagrama esquemático de um plausível espaço interlamelar para magadeíta, kaneíta, e kanemita, apresentando íons sódio hidratados entre as lamelas do sólido é mostrado na Figura 3. Este esquema representa os ambientes de átomos de silício ligado a um grupo silanol que faz ligação de hidrogênio interlamelar, e o contra-íon sódio hidratado. Assim, os silicatos lamelares hidratados explicariam o porquê de os mesmos apresentarem propriedades comuns, tais como a troca iônica. O próton ligado permite que moléculas de água fiquem livres em torno do íon sódio, facilitando a sua substituição [5].

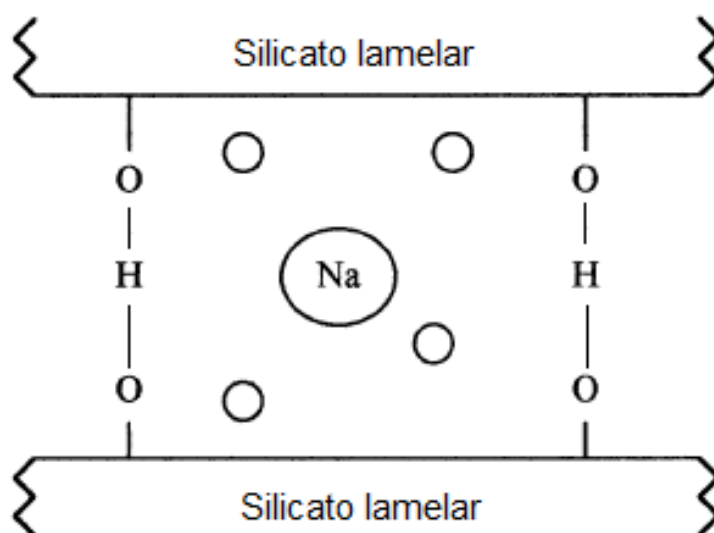
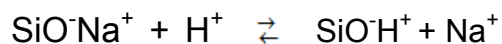


Figura 3. Diagrama esquemático do espaço interlamelar da magadeíta, kaneíta e kanemita. Os círculos não preenchidos representam números indefinidos de moléculas de água.

A troca iônica de íons Na^+ por próton, que ocorre na superfície das lamelas das matrizes originais, representadas por SiO^-Na^+ [6], pode ser esquematizada através da seguinte reação:



Como o processo sintético ocorre somente em condições alcalinas, logo uma carga negativa é criada nas superfícies interlamelares, e como se nota, os íons sódio são mantidos nas superfícies das camadas inorgânicas para compensar tal carga. Por outro lado, esses cátions estabelecem mais facilmente essa neutralização de carga, do que os outros íons alcalinos [6], daí o emprego do hidróxido de sódio nas sínteses.

As moléculas de água que ocupam o espaço interlamelar podem se orientar de duas diferentes formas, de acordo com a Figura 4, sendo que o possível inchamento da estrutura é mostrado na Figura 4 (B).

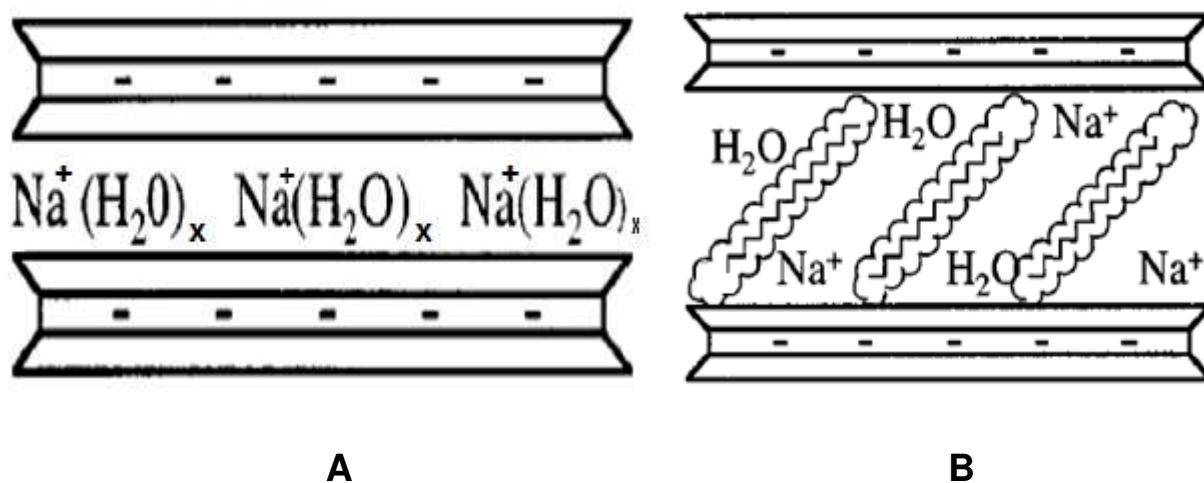


Figura 4. Diferentes orientações das moléculas de água no espaço interlamelar com sódio (A) e expansão da estrutura após reação de intercalação (B).

Finalmente, os sólidos lamelares devem ser divididos em três classes, de acordo com a espessura das lamelas que os constituem. Por exemplo, as monocamadas atômicas formam a classe I, e os átomos menos volumosos

formam a classe II. A classe III é formada por átomos mais volumosos, por exemplo, os silicatos lamelares. Esta classificação é bastante útil, uma vez que está diretamente relacionada à rigidez dos constituintes lamelares, a qual é uma característica importante de um sólido lamelar [1,2,5-9].

De acordo com o exposto, os sólidos lamelares compreendem uma variedade de materiais e compostos inorgânicos, tais como os argilosos, grafita, filossilicatos, fosfatos, fosfonatos metálicos e ácidos silícicos. Como o trabalho desenvolvido nessa tese é sobre os ácidos silícicos, um enfoque especial será aqui apresentado sobre essa classe de materiais lamelares.

1.2 – Ácidos Silícicos Lamelares

A dissolução dos minerais, o transporte de espécies dissolvidas e a reprecipitação a partir de soluções aquosas são as etapas básicas no ciclo geoquímico dos elementos compreendidos na camada superior da crosta terrestre, especialmente na camada sedimentar. Dentre os elementos químicos, o silício tem um importante papel, uma vez que é o maior constituinte de muitos sólidos, e é presença fundamental nos compostos de ácidos silícicos lamelares [8].

Em 1967 foi relatada a descoberta de dois raros silicatos alcalinos hidratados, do lago Magadi no Kenya: magadeíta e kaneíta, de fórmulas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Minerais de composição similar, tais como makatita, de fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e kanemita, com fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram subsequenteiramente estabelecidos [9-13]. As primeiras sínteses desses silicatos foram realizadas na temperatura de aproximadamente 373 K, por um período de uma semana a dois anos. Posteriormente, reações de curta duração foram realizadas em temperatura mais elevada, 453 K, resultaram em sínteses de sólidos com fases mais puras [9]. Todos esses materiais de ocorrência natural ou sintética, normalmente, exibem partículas agregadas, com dimensões únicas de cristal. Assim, torna-se difícil a determinação estrutural completa por métodos convencionais de difração de raios

X de cristal. Entretanto, a estrutura lamelar desses silicatos é conhecida, devido às diversas reações de intercalação que podem ser feitas nestes materiais [7].

Apenas a estrutura da makatita foi totalmente elucidada. Em simples descrição, ela consiste de camadas de silicato, separadas por íons sódio hidratados, conforme mostrado na Figura 1. Estudos por difração de raios X sugerem que este também é um modelo aplicável para os outros silicatos lamelares, o qual permite que uma forte reflexão em uma baixa região de 2θ gere um valor para o espaço basal em cada caso, como pode ser observado através da Tabela 2. Os valores de espaço basal são obtidos através das difrações de raios X e as razões $Q^3: Q^4$ são obtidas dos estudos de ressonância magnética nuclear (RMN), do núcleo de silício (^{29}Si), no estado sólido. As espécies Q^3 e Q^4 representam espécies de silício presentes no interior da rede polimérica e da superfície do suporte [5,14].

Tabela 2. Fórmulas idealizadas e detalhes estruturais para os cinco polissilicatos lamelares hidratados de sódio.

Silicato	Fórmula	Espaço basal/nm	Razão $Q^3: Q^4$
Makatita	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$	0,90	1:0
Kanemita	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.7\text{H}_2\text{O}$	1,03	1:0
Octossilicato	$\text{Na}_2\text{O}.8\text{SiO}_2.9\text{H}_2\text{O}$	1,10	1:1
Magadeíta	$\text{Na}_2\text{O}.14\text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$	1,56	1:3
Kaneíta	$\text{Na}_2\text{O}.22\text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$	2,00	Desconhecida

De acordo com a Tabela 2 conclui-se, por meio dos valores de espaço basal, que os silicatos tornam-se mais espessos da makatita para a kaneíta. Isto pode estar relacionado ao aumento na condensação, confirmado pelos estudos de RMN do núcleo de ^{29}Si no estado sólido, que quantificam os tipos de espécies de silício presentes em termos de conectividade: Q^3 , $(\text{SiO})_3\text{Si-O}^-$, e Q^4 , $(\text{SiO})_4\text{Si}$. As proporções relativas dos átomos de silício nas espécies Q^3 e Q^4 , as únicas presentes nesses silicatos [5], também são listadas na Tabela 2.

Foram propostas estruturas hipotéticas para formar silicatos mais espessos de octossilicato, magadeíta e kaneíta, baseadas na condensação de folhas ou camadas individuais de makatita [5], usando-se dos dados da razão $Q^3: Q^4$ dos diversos estudos de RMN de ^{29}Si para unir as folhas de makatita. Estas estruturas hipotéticas estão mostradas na Figura 5, na qual pode-se visualizar uma única folha de makatita (a), duas folhas de makatita condensadas, dando origem a uma dupla camada separada por anéis de 4 a 8 membros (b), duas folhas de makatita condensadas, dando origem a uma dupla camada separada por anéis de 10 membros (c), modelo da magadeíta com três folhas de makatita condensadas (d) , modelo da magadeíta com quatro folhas de makatita condensadas (e).

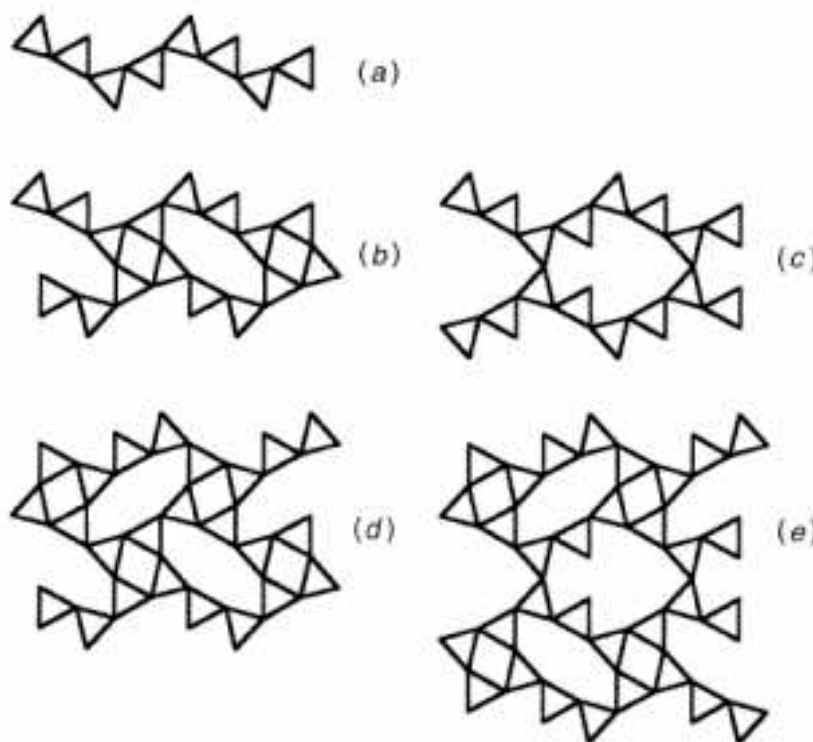


Figura 5. Estruturas hipotéticas para a formação de silicatos mais espessos, a partir da condensação da makatita: uma folha (a), duas folhas (b), duas folhas condensadas (c), três folhas condensadas (d) e quatro folhas condensadas (e).

Embora as estruturas resultantes pudessem explicar as propriedades térmicas desses silicatos, elas foram inconsistentes com os espaçamentos basais,

determinados por difração de raios X. Quando o modelo estava correto em relação ao espaço basal, ele era inconsistente com a composição química dos materiais. Assim, através de um refinamento do modelo de Schwieger [5], em que a altura dos tetraedros de SiO_4 na camada de silicato era reduzida ao mínimo, e os espaçamentos basais estavam concordantes com os determinados experimentalmente, pôde-se concluir que a estrutura interlamelar da makatita é muito diferente daquelas dos demais silicatos, e que a camada de makatita não deve ser uma unidade de construção apropriada para os modelos estruturais desses materiais [5].

Após a descoberta da magadeíta nos sedimentos do lago Magadi (Kenya) muitas outras ocorrências foram descritas [5]. A magadeíta foi o primeiro membro da família dos silicatos de sódio hidratados encontrado e descrito, sendo também o mais estudado. Devido às pequenas dimensões do cristal de magadeíta, de ocorrência natural ou sintética, a estrutura exata deste mineral ainda permanece desconhecida. Porém, está claro que a forma sódica, Na-magadeíta, é uma estrutura lamelar carregada negativamente, em que sólidos são formados pelo arranjo do silício tetraédrico, que contém átomos de oxigênio terminais neutralizados por íons Na^+ na intergaléria.

A magadeíta sódica exibe um grande número de propriedades tais como sorção de água interlamelar e moléculas orgânicas polares, reação na lamela, troca de íons sódio interlamelares, transformação em ácidos silícicos lamelares cristalinos por troca protônica e inchamento intracristalino [3,13]. Assim, estas propriedades favorecem o uso da mesma em diversas aplicações [15,16]. Como já citado, a distância basal da magadeíta evolui conforme a quantidade de água revelando, assim, certo inchamento estrutural. Embora vários estudos mencionem a importância da quantidade de água na estrutura deste mineral, nada se pode afirmar sobre a acomodação dessas moléculas, bem como sobre o nível de inchamento estrutural [3]. Logo, o interesse por esse tipo de material conduziu o trabalho sobre os silicatos lamelares de magadeíta, kanéíta e kanemita.

O silicato lamelar magadeíta é um bom candidato para a formação de híbridos inorgânico-orgânicos, em parte devido à presença de grupos siloxanos de

superfície quimicamente estável e à elevada área superficial [17]. Sua superfície contém grupos silanol (SiOH) e silóxido (Si-O) e a interface entre essas camadas contém Na^+ e água. Assim, espécies orgânicas podem ser incorporadas a estes grupos pela reação com silano para modificar o espaço interlamelar. Esta capacidade de acomodação das moléculas orgânicas também é devido à organofilicidade das superfícies interlamelares [18]. Por outro lado, comportamento semelhante é observado para os silicatos lamelares kaneíta e kanemita.

A kaneíta, membro da família dos silicatos lamelares hidratados, apresenta distância basal da ordem de 2,0 nm. Sua estrutura foi primeiro elucidada através de ressonância magnética nuclear, dos núcleos de sódio e silício no estado sólido, sendo composta por camadas tetraédricas duplicadas em espécies SiO_2 , similares aos argilominerais, sem a presença de alumínio [19-22]. A kaneíta, por ser um silicato lamelar altamente cristalino de grande valor de distância basal, também pode ser pilarizada para obter derivados ordenados, com elevada área superficial, de tal forma que a transferência de massa entre os compostos torna-se facilitada, bem como haja uma elevada concentração de sítios ativos por massa de material [23]. Em geral, o comportamento dos grupos silanóis dispostos nas superfícies lamelares ácidas, tais como nas estruturas da kaneíta sugere que uma grande variedade de materiais sintetizados pode ser obtida através de modificações químicas de superfície, usando diferentes metodologias, tais como o tradicional método do refluxo, dentre outras [19].

Recentemente, o espaço interlamelar da kaneíta tem sido modificado por diferentes metoxissilanos e os materiais obtidos foram usados convenientemente como suporte para reações de modificação de superfície, para a obtenção de novos materiais lamelares, o que resulta em diferentes propriedades, bem como na remoção de cátions divalentes e metais pesados de solução aquosa [19,20].

Kanemita, um dos silicatos lamelares de sódio hidratados, foi primeiro sintetizado em 1968, e depois descoberto em evaporitos de Kanem, em Tshad, em 1972. A existência desses silicatos na natureza, bem como sua estabilidade de cristalinidade depende fortemente do grau de hidratação dos mesmos. Em muitos

casos, a desidratação ocorre em temperatura abaixo de 373 K e, às vezes, a cristalinidade é perdida irreversivelmente após a desidrataação [24-29].

Atualmente, os silicatos lamelares hidratados apresentam interesse industrial e científico, devido à atuação como precursores de novos materiais, bem como devido à elevada capacidade de troca iônica. Porém, embora as propriedades específicas relacionadas às aplicações industriais tais como capacidade de sorção, estabilidade etc, tenham sido estudadas intensivamente, a estrutura cristalina da kanemita que poderia levar ao melhor entendimento dessas propriedades, ainda não havia sido determinada. A falha na determinação da estrutura do cristal de kanemita é devida a sua ocorrência como microcristais de baixa cristalinidade. Por causa das similaridades dos parâmetros da estrutura, uma relação isoestrutural foi proposta para o mineral, como sendo KHSi_2O_5 [29]. Mesmo assim, a informação da estrutura do cristal obtido é limitada, uma vez que o ajuste dos dados tridimensionais de difração de raios X foi projetado a uma única dimensão, causando sobreposições sistemáticas de picos e levando a difrações de resolução moderada, que eram afetadas pelo alargamento do pico.

Entretanto, uma fórmula modificada, derivada da função de Patterson, chamada de “SUM - Function tangent formula”, foi aplicada para o ajuste de dados de intensidade de resolução moderada. No caso específico das estruturas dos silicatos, o uso desta função permitiu um refinamento de fase, determinando, com segurança, as posições das unidades $[\text{SiO}_4]$ como picos dominantes no “E-map” [29].

Dessa forma, para a solução da estrutura do cristal de kanemita, a combinação dos experimentos de difração de raios X e RMN de núcleos de ^{29}Si , ^1H e ^{23}Na foi de fundamental importância. Deslocamentos químicos de átomos de ^{29}Si em silicatos dependem principalmente do número e do tipo de átomos conectados ao SiO_4 tetraédrico. Estudos mostraram que espectros de RMN de ^{29}Si da kanemita, semelhantes aos dos polissilicatos $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, KHSi_2O_5 , indicaram somente o sinal devido ao ambiente Q^3 no SiO_4 tetraédrico ($-\text{OSi}(\text{OSi}\equiv)_3$), uma vez que estes silicatos lamelares consistem de camadas simples tetraédricas de SiO_4 de carga negativa. De acordo com a análise química

relatada a compensação de carga para o ânion silicato é acompanhada por prótons e cátions sódio em quantidades iguais [24,25,29].

As integrais das intensidades de reflexão de 2θ em 69° foram ajustadas com o método LeBail, nas quais suas análises levaram ao grupo espacial Pbcn, utilizado nos métodos diretos de cálculos. A topologia do silicato lamelar de kanemita é muito simples, e consiste de camadas de anéis de composto distorcido com seis unidades $[\text{SiO}_4]^-$, chamadas de anéis de seis membros (6MR) intercaladas com octaedros distorcidos de sódio hidratado. A Figura 6 ilustra a camada do silicato lamelar kanemita com grupos Si-OH ao longo do plano ac. A conectividade do sódio octaédrico hidratado com a vizinhança do silicato lamelar é mostrada na Figura 7.

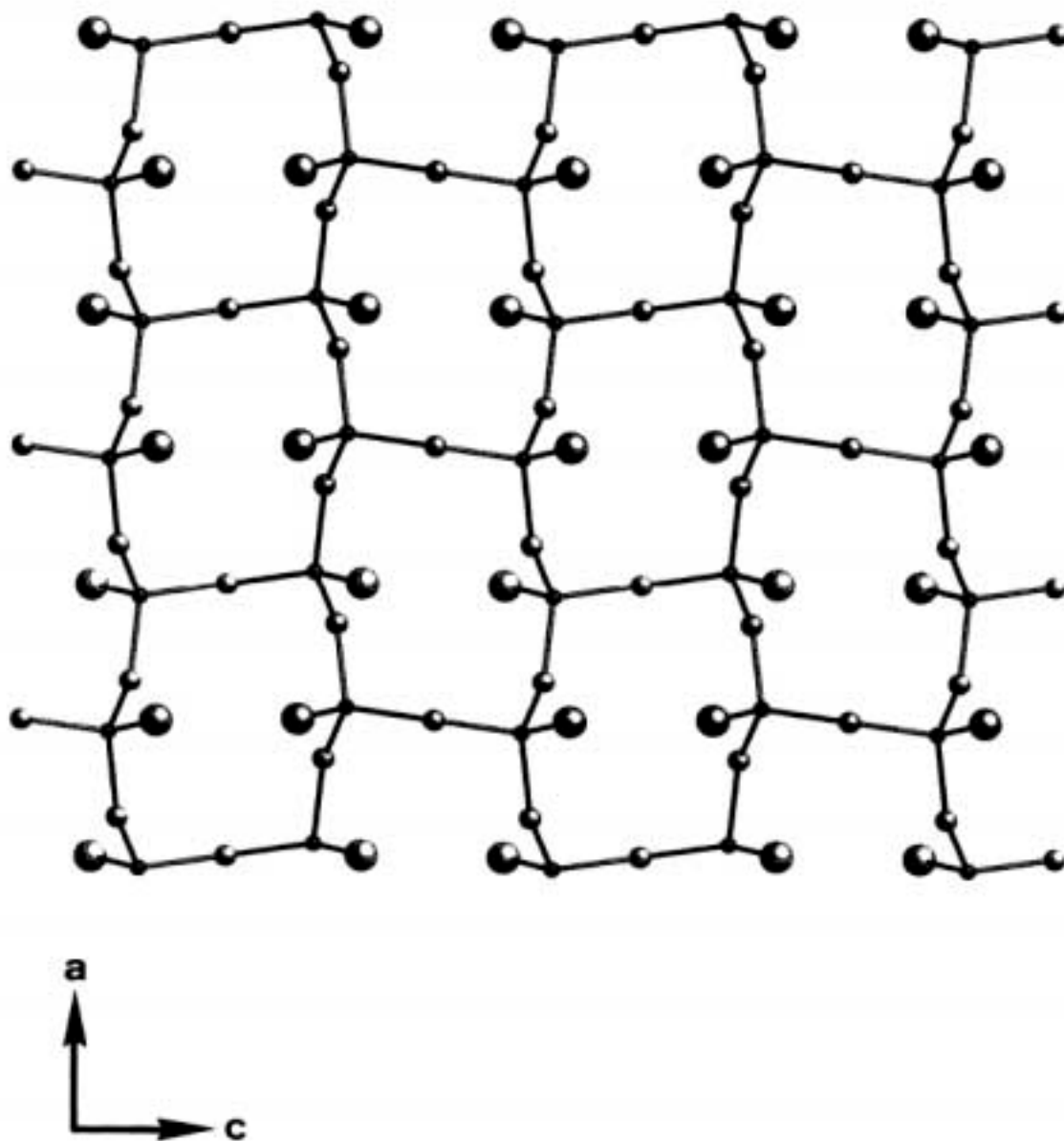


Figura 6. Silicato lamelar kanemita com grupos Si-OH terminais apontando alternativamente para cima e para baixo, mostrados ao longo do plano ac.

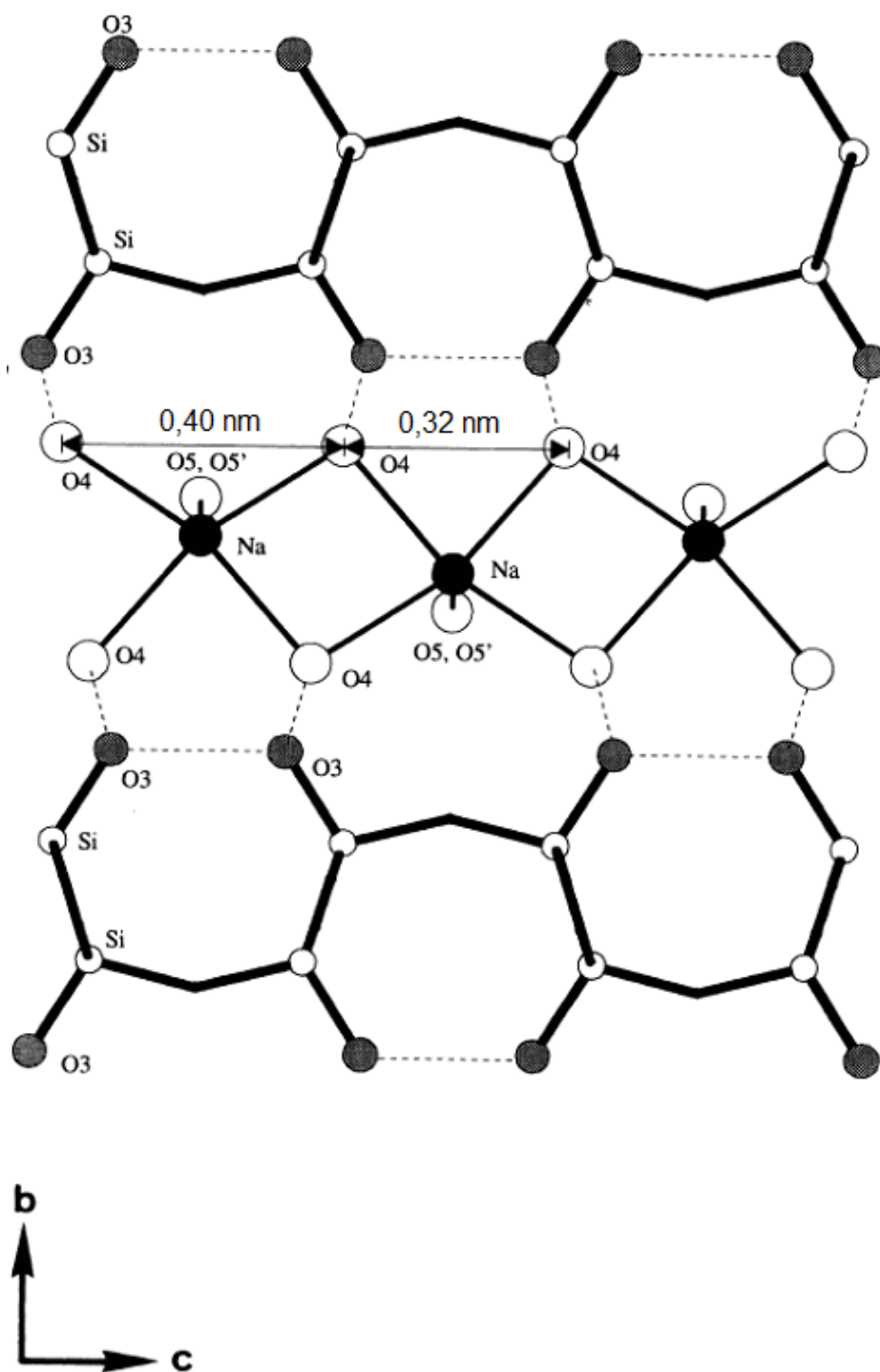


Figura 7. Conectividade do sódio octaédrico com a vizinhança do silicato lamelar.

A distorção periódica de $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ octaédrico alternando com a camada de silicato reflete na periodicidade dos grupos silanóis terminais. A distorção equatorial do $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ octaédrico permite uma geometria otimizada em ponte para interações assimétricas de ligação de hidrogênio com o grupo Si-O(3) do silicato lamelar, como mostra a Figura 7. A distância da ligação Na-O(5) no $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ é um pouco maior do que a distância Na-O equatorial. Entretanto, O(5) ainda está em uma fraca interação de van der Waals com o silicato lamelar. A estrutura do cristal, então, permite as propriedades de troca iônica, bem como o desenvolvimento em modificações estruturais para aplicações tecnológicas [29].

No silicato lamelar kanemita, em que as camadas são compostas de unidades SiO_4 tetraédricas, espera-se que a superfície interlamelar possa ser eficientemente usada como sorvente e também como suporte inorgânico catalítico. Na região interlamelar se localizam os íons sódio, grupos hidroxila e água, bem como nos outros silicatos de sódio hidratados, sendo que o sódio tem habilidade na troca iônica. Os grupos silanos dos silicatos lamelares formam ligações de hidrogênio entre as camadas de silicato. Devido à distância basal calculada entre as suas camadas ser de 1,03 nm, é difícil para a maioria das moléculas penetrarem nesse limitado espaço interlamelar. A área superficial específica estimada pela sorção de nitrogênio é pequena, porque essas moléculas não conseguem também penetrar no seu interior. Consequentemente, medidas de nitrogênio estimam somente a superfície externa, não a interlamelar [27]. Assim, para utilizar eficientemente o espaço interlamelar da kanemita é necessário efetuar reações de intercalação das mesmas com agentes surfatantes, tais como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que expandem a distância entre as camadas, aumentando o espaço para a penetração das moléculas desejadas [30].

Dessa forma, silicatos lamelares hidratados, tais como magadeíta, kaneíta, kanemita, makatita e Rub-18, também conhecido como octossilicato ou ilerita, apresentam propriedades associadas com sorção interlamelar de água e moléculas orgânicas, bem como a trocadores iônicos, devido aos contra-íons hidratados interlamelares. Estes compostos cristalinos podem ser transformados em ácidos silícicos quando o sódio original é trocado por um próton. Isto resulta

em uma estrutura auto-organizada que tem a habilidade de participar de reações de modificação orgânica de superfícies dentro da vacância interlamelar, através da efetiva incorporação de agentes funcionalizados, bem como atuar como material sorvente na remoção de substâncias tóxicas do meio ambiente, como trocador catiônico, na catálise etc [15]. Em geral, as propriedades físicas e químicas dos compostos desta família de ácidos silícicos lamelares são todas diretamente dependentes das estruturas dos mesmos [15,31]. Devido as suas características, nota-se que uma das suas principais propriedades é a alta capacidade de incorporação de espécies entre as camadas inorgânicas, denominando os chamados compostos de intercalação [30].

1.3 – Intercalação

Historicamente, a química da intercalação começou quando Schauffaütl relatou a intercalação de ácido sulfúrico em grafita. Entretanto, o crescente interesse pelo estudo destas reações ocorreu somente após 1960. O aumento no interesse sobre as intercalações de moléculas convidadas em hospedeiros lamelares está ligado à possibilidade de se introduzirem modificações tanto de natureza física, como na reatividade química de um dos materiais envolvidos, seja a matriz ou o intercalante, ou ambos. Tais modificações podem melhorar a eficiência do sólido nas suas propriedades química, catalítica, eletrônica e óptica, por exemplo [1].

O processo de intercalação consiste na inserção reversível de espécies químicas convidadas na região interlamelar de uma matriz. Uma importante propriedade de um composto lamelar é que a estrutura das lamelas deve ser mantida no processo de intercalação ou na sua reversão. Esta propriedade tem levado alguns autores a descrever o processo de intercalação em termos de uma reação topotática no estado sólido [1]. Um fato marcante é que o progresso da reação de intercalação pode ser facilmente acompanhado através da técnica de difração de raios X [1,15].

A intercalação de espécies convidadas no espaço interlamelar da matriz hospedeira é controlada, principalmente, pelo tamanho da espécie convidada, bem como pela rigidez das lamelas da matriz hospedeira. Esta última propriedade é um parâmetro físico fundamental de um sólido lamelar e tem impacto não só na porosidade, como no inchamento estrutural que cada sólido exibe [7]. Outro aspecto fascinante da reação de intercalação é que a mesma ocorre no espaço interlamelar para acomodar as moléculas convidadas no interior da cavidade interlamelar. As possíveis orientações destas moléculas convidadas na matriz hospedeira são ilustradas na Figura 8, que pode ocupar posições paralela, inclinada ou perpendicular em relação ao plano inorgânico da lamela.

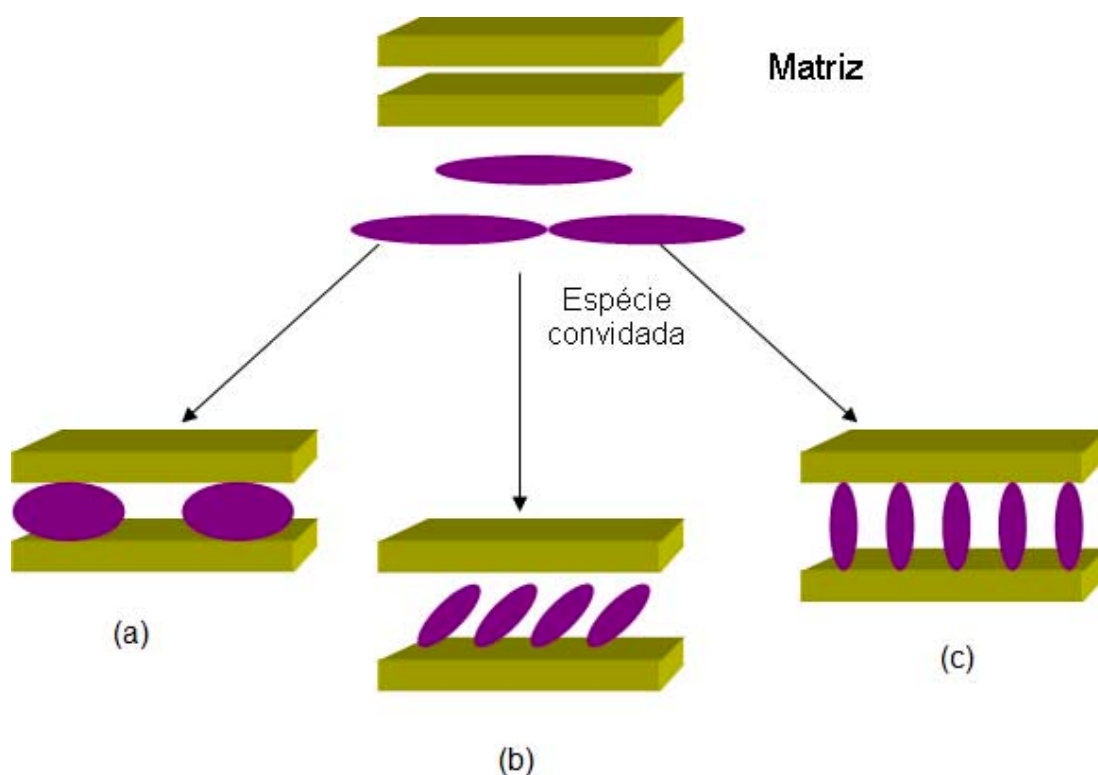


Figura 8. Representação esquemática da intercalação de uma espécie convidada em um sólido lamelar em posição paralela (a), inclinada (b) e perpendicular (c).

Quanto à orientação, uma molécula poderá posicionar-se paralelamente ao plano inorgânico, e nesse caso, pequena ou nenhuma expansão será requerida. Se, contrariamente a isso, orientar-se de maneira inclinada ou perpendicular poderá existir a necessidade de um maior ou menor afastamento das lamelas. Neste caso, a rigidez das lamelas e o tamanho da molécula convidada têm fundamental importância no processo de intercalação [1].

No processo de intercalação em que ocorre substituição de um cátion pequeno por uma espécie de tamanho maior em matrizes de camadas rígidas, teoricamente, é assumido um total alargamento da região interlamelar, mesmo pela inserção de uma pequena, porém suficiente, quantidade de espécie. Isto ocorre devido à ocupação do solvente que, eventualmente, preenche os espaços criados na região interlamelar, devido à expansão da distância basal d [1].

Durante o progresso da intercalação, a matriz inorgânica hospedeira deve conter uma estrutura covalente de ligações de átomos que permanece inalterada após o término do processo, com as espécies convidadas devidamente acomodadas dentro desse espaço interlamelar na estrutura [15]. A intercalação é, então, considerada uma rota promissora para a síntese de novos materiais supramoleculares inorgânico-orgânicos, que passam a ter propriedades químicas e físicas modificadas, aumentando seu potencial de utilização. Estes novos materiais podem apresentar um determinado comportamento devido à intercalação de espécies dentro do espaço interlamelar, definido por algumas estruturas lamelares de uma matriz considerada [15,32].

No processo de intercalação, a interação química das espécies convidadas com a matriz inorgânica hospedeira permite explicar a organização interlamelar das espécies convidadas. Neste processo, a técnica calorimétrica pode ser usada como método direto para medidas energéticas de entalpia das interações hóspede-convidado em muitos sistemas. No entanto, os dados termoquímicos completos para a intercalação de moléculas polares nas cavidades dos compostos lamelares são muito limitados na literatura [15,33].

Assim, vários tipos de híbridos podem ser preparados através das reações de intercalação de espécies convidadas em materiais inorgânicos lamelares. O

polissilicato lamelar magadeíta, por exemplo, é capaz de acomodar diversas substâncias orgânicas para formar compostos de intercalação. Um número de espécies químicas tem sido intercalado no seu espaço interlamelar para formar os correspondentes compostos de intercalação hóspede-convidado. A magadeíta e os demais silicatos lamelares cristalinos, em geral, quando intercalados em condições favoráveis com agentes surfatantes de longa cadeia orgânica, tais como n-alquiltrimetilamônio, são usados como intermediários para facilitar as reações de imobilização com reagentes organossilanos, devido à expansão do seu espaço interlamelar, como poderá ser visto neste trabalho. Os surfatantes comumente utilizados são limitados às formas de cloretos ou brometos e a distância basal dos compostos intercalados depende da concentração e do tipo de surfatante utilizado [15,16,34-37].

1.4 – Modificação química de superfícies

Nos últimos anos, a investigação dos materiais híbridos inorgânico-orgânicos tem aumentado significativamente, devido principalmente às características atrativas relacionadas a este campo de pesquisa [38]. A organofuncionalização da superfície de uma matriz mineral sintética ou natural pela ligação com os grupos silanóis tem importante papel nesse sentido [39].

Os grupos silanóis são considerados ácidos de Bronsted, podendo então, interagir com espécies básicas ou ricas em elétrons. Agentes silanos de acoplamento formam uma família de organossilanos, caracterizada pela estrutura geral $R-SiX_3$. R é um grupo funcional orgânico unido ao silício de forma hidroliticamente estável, X corresponde aos grupos alcóxidos hidrolisáveis (usualmente metóxido, $-OCH_3$, ou etóxido, OC_2H_5). Mais comumente, R é composto de um grupo reativo R', separado por um grupo propileno, $R'-(CH_2)_3-SiX_3$. O grupo reativo pode ser, por exemplo, amino ($-NH_2$), mercapto ($-SH$), ou diversos outros grupos químicos funcionais. As reações de organofuncionalização com agentes silanos devem ser manuseadas sob atmosfera inerte, devido à hidrólise dos grupos alcóxidos [40].

Devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício, a ligação entre esse átomo e o carbono tem caráter apolar. Por isso, os silanos são extremamente eficientes em reações de imobilização e proporcionam a efetiva ligação covalente da parte orgânica do agente com o suporte inorgânico. Essa ligação só é possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos em relação aos silanóis da matriz inorgânica [40-48].

Os silanos de acoplamento, largamente utilizados para modificação da superfície da sílica, também têm sido empregados na modificação interlamelar de polissilicatos lamelares [28]. Em geral, os grupos silanóis superficiais disponíveis na magadeíta e nos demais ácidos silícicos com estruturas lamelares assemelham-se àqueles da superfície da sílica, cuja reatividade permite a incorporação de moléculas orgânicas na estrutura polimérica inorgânica, dando propriedades anti-inchamento ao material final, rápida cinética de sorção e boa estabilidade mecânica, como também observado para fibra crisolita, filossilicatos sintéticos e sílica mesoporosa [38,39]. Um típico esquema de condensação entre os grupos alcóxidos sobre os silanóis da superfície da sílica, aqui representado como a superfície lamelar em estudo, é mostrado na Figura 9.



Figura 9. Condensação entre os grupos alcóxidos e silanóis da superfície da sílica.

O sucesso das reações de modificação química de superfícies consiste na condensação dos grupos silanóis livres na superfície do suporte inorgânico com os grupos alcóxi disponíveis nos agentes organossilanos, em cujo processo uma efetiva ligação covalente oxigênio-silício-carbono é formada [38,40].

Na formação da ligação covalente, os átomos de hidrogênio ativos da superfície dos grupos silanóis no suporte inorgânico reagem com os grupos organossilil para incrementar alguma natureza orgânica à matriz inorgânica. A organofuncionalização da superfície da sílica é normalmente usada para introduzir centros básicos através do ancoramento de uma cadeia pendente [40]. Para alcançar este propósito, a molécula covalente orgânica ligada ao suporte inorgânico deverá ser bem escolhida, a fim de se fornecer a efetiva incorporação dos centros básicos desejados, tais como grupos amino, tiol, dentre outros [38]. A aplicação mais efetiva de uma superfície imobilizada consiste em explorar a habilidade dos centros básicos ancorados na cadeia pendente para complexar cátions dispersos em solução [40]. Conseqüentemente, o sólido resultante apresenta melhora nas estabilidades química e térmica para uso em aplicações tecnológicas, tais como sorventes de cátions metálicos em meio aquoso, na catálise, na remoção de pesticidas, dentre outras [38-41,49-51].

1.5 – Sorção de metais, corantes e o modelo de Langmuir

A água é um recurso disponível em baixa demanda no mundo inteiro, uma vez que está exposta a numerosas fontes de poluição. Processos industriais tais como a mineração de metais e aço descarregam, relativamente, elevados níveis de metais como cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, zinco e ferro em efluentes aquosos. Os efluentes não tratados desses processos de fabricação têm um impacto adverso no meio ambiente e a ação de remediação se faz necessária [52-53]. Além disso, diversos fatores geológicos, tais como a deposição de enxofre, a mudança climática global e outros modificadores influenciam o ambiente térmico, contribuindo para o aumento na concentração de metais dissolvidos [52].

Dessa forma, métodos físicos e químicos podem ser usados para remover íons metálicos de efluentes industriais, dentre eles pode-se citar os métodos da eletrodeposição, extração por solvente, sorção em argilas ativadas ou quimicamente modificadas. Entretanto, uma desvantagem é que eles não são

comercialmente viáveis, devido ao elevado custo operacional, ou à dificuldade de tratar os desperdícios sólidos gerados. Porém, o interesse ambiental associado com a eliminação de metais, especialmente os metais pesados, das águas naturais têm encorajado o desenvolvimento de novos materiais com habilidade para remover esse tipo de contaminantes dos solventes [39, 54-65].

A preparação de materiais modificados, tais como sílica gel, argilas pilarizadas, kaolinita intercalada e esfoliada, derivados de ácidos silícicos lamelares, dentre outros, que contenham grupos que possuem afinidade química com estes contaminantes é uma das soluções propostas para estes problemas ambientais. Para isso, avanços têm sido feitos na organofuncionalização desses tipos de materiais [54-55].

A sorção de poluentes do meio aquoso por híbridos inorgânico-orgânicos é um processo altamente utilizado na descontaminação de efluentes industriais, com resultados satisfatórios na remoção de metais pesados [38], na qual uma elevada área superficial é favorável ao processo de sorção, devido ao grande número de sítios ativos de sorção na superfície do sorvente. O aumento no tamanho dos poros permite a sorção de grandes moléculas e íons, enquanto um pequeno tamanho de poros favorece a seletividade na sorção. Nesse sentido, a organofuncionalização é muito útil, uma vez que apresenta vantagens nas interações específicas entre sorvente-sorvato [66].

Os materiais híbridos inorgânico-orgânicos são os sorventes mais empregados para remoção de metais pesados de solução aquosa. Entretanto, o extensivo uso dos materiais híbridos para remoção de metais pesados dos efluentes industriais é um processo caro, tendo aplicação limitada [54].

A atividade potencial de tais materiais híbridos em se ligar aos íons metálicos pode ser explicada pelos princípios da química de complexação, pelo envolvimento da interação metal-ligante, a qual depende da especificidade do ligante escolhido em relação ao íon metálico, que envolve a interação através da ligação ácido-base. Embora alguns sorventes aminofuncionalizados possam exibir interações específicas com centros ácidos duros de Lewis, a seletividade destes

materiais é usualmente normal, uma vez que diversos metais têm grande habilidade de se complexar com ligantes aminados [54].

Nos anos recentes houve diversas tentativas de se desenvolver modelos experimentais de sorção em vários minerais, nos quais vem crescendo o interesse pelo modelo de complexação em superfícies, através da incorporação de alguns grupos reativos, aumentando a eficiência da aplicação em processos de remoção de cátions das águas, simulando também os efluentes industriais [39]. Um modelo proposto de complexação de arsênio na estrutura lamelar de uma matriz organofuncionalizada com agentes sililantes contendo centros básicos de enxofre e nitrogênio no estudo de sorção [39], é mostrado na Figura 10.

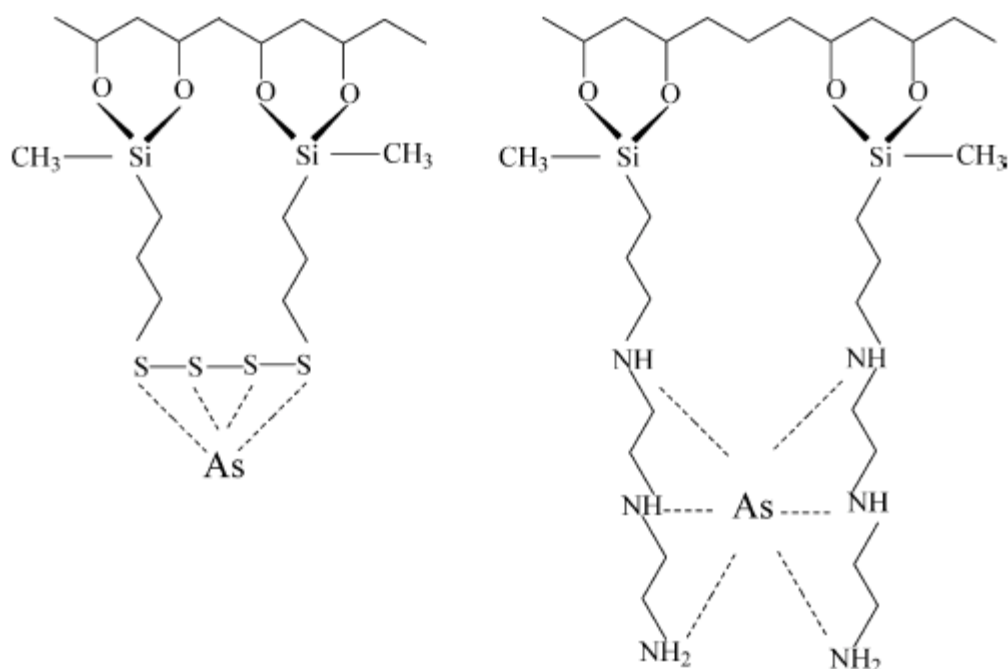


Figura 10. Esquema representativo da complexação de arsênio na estrutura lamelar de uma matriz organofuncionalizada, com centros básicos de enxofre e nitrogênio nos agentes sililantes.

Uma vez que os metais pesados têm efeitos tóxicos ao ambiente e à vida humana, a remoção de íons metálicos pesados das águas é atualmente um dos mais importantes desafios ambientais. Quando metais tóxicos estão presentes em sistemas aquáticos é necessária a redução do poluente para nível aceitável. A natureza tóxica desses metais pesados, mesmo em nível de traços, tem sido um problema de saúde pública durante muitos anos, uma vez que a exposição desses elementos às plantas e aos humanos ocorre devido à ingestão de água e gêneros alimentícios [54].

Após o contato, estes elementos tóxicos são acumulados nos sistemas fisiológicos dos organismos vivos. Então, a síntese de novos materiais sorventes, que apresentem propriedades desejáveis para a remoção de íons metálicos em geral de sistemas aquosos é um assunto de contínuo interesse de pesquisa, com o propósito de controlar a poluição nos ambientes [52-55].

Dessa forma, o método da sorção é um procedimento simples e robusto com elevada eficiência para tratamentos de efluentes industriais. E em geral, os processos de sorção podem ser realizados através de mecanismos variados, tais como transferência de massa do soluto, difusão intrapartícula e sorção em sítios. Porém, a menos que existam dados disponíveis, é impossível prever a etapa determinante envolvida no processo de sorção. Entretanto, equações de isoterma de sorção, as quais explicam o processo em condição de equilíbrio, fornecem uma solução mais fácil para este complexo problema [53].

Além da remoção de metais dos efluentes, a sorção é igualmente aplicável para a remoção de corantes principalmente encontrados em efluentes industriais, e esta remoção também apresenta grande interesse no que se refere à poluição das águas.

Diversos métodos físicos, químicos e biológicos de descoloração, tais como tratamento por coagulação/floculação, processos de biodegradação e métodos de oxidação têm sido relatados para a remoção de corantes de plásticos, polpa e papel e efluente têxteis. Porém, dentre essas técnicas, sabe-se hoje que a sorção usando sorventes sólidos é um dos processos mais úteis e eficientes [67-72].

O primeiro maior interesse para a sorção de corantes é selecionar os tipos de materiais sorventes mais promissores, principalmente em termos da elevada capacidade de sorção, alta seletividade e baixo custo [67].

Para este propósito, materiais convencionais, tais como carvão ativado e resinas orgânicas têm sido utilizados com sucesso, porém, seu uso é limitado, devido ao elevado custo. Por essa razão, materiais alternativos não-convencionais, incluindo os naturais como argilas, zeólitos e silícicos têm sido propostos e apresentam grande interesse devido às propriedades sortivas, decorrentes da presença de grupos químicos reativos nas suas estruturas [67].

Os processos de sorção são classificados de acordo com as fases que constituem a interface sólido/líquido, sólido/gás e líquido/gás. De acordo com os tipos de interação existentes nas interfaces no fenômeno da sorção tem-se o processo de fisissorção, caracterizado pelas interações físicas ou de van der Waals, sendo resultado de interações intermoleculares fracas entre as moléculas do sólido e a substância sorvida. O processo de quimissorção caracterizado pelas interações químicas resulta na formação de uma ligação química entre as moléculas do sorbato e a superfície do sorvente, em um processo freqüentemente irreversível [72].

As propriedades de sorção com dados em equilíbrio são estudadas por isotermas de sorção. Elas descrevem a interação do soluto (poluente) com os materiais sorventes, otimizando assim o uso dos mesmos [67]. O equilíbrio da sorção é usualmente descrito por uma equação isotérmica, cujos parâmetros expressam as propriedades superficiais e a afinidade do sorvente [73].

Há diversos modelos de isoterma disponíveis para análise dos dados experimentais do processo de sorção no equilíbrio, tais como modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, dentre outros. Entretanto, os dois modelos mais freqüentemente aplicados nos sistemas sólido/líquido para descrever isotermas de sorção são os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o primeiro ainda mais utilizado e o único reconhecidamente aplicado à técnica calorimétrica [53,67]. Por essas razões, o modelo de Langmuir foi um pouco mais destacado neste trabalho.

O modelo matemático descrito para a isoterma de Langmuir tem sido largamente aplicado para processos de sorção de muitos íons metálicos. Ele considera a sorção de gases na interface sólido/gás em monocamada sob uma superfície homogênea do sorvente, sem nenhuma interação entre os íons sorvidos. A teoria de Langmuir assume também que todos os sítios de sorção têm a mesma afinidade pelo sorbato, e que a sorção em um sítio não afeta os sítios adjacentes [53,67,73]. Graficamente, uma elevação da quantidade sorvida caracteriza a isoterma de Langmuir, onde no equilíbrio um ponto de saturação é alcançado, cessando a sorção [74].

A forma linear do modelo de Langmuir é mostrada na equação 1,

$$C_s / N_f = C_s / N^s + (1 / (N^s b)) \quad (\text{Equação 1})$$

sendo N^s é quantidade máxima sorvida em uma dada temperatura e b é uma constante relacionada à intensidade da sorção. Isolando-se os valores de N_f , a partir da equação 1, obtém-se a equação 2, a qual possibilita encontrar os chamados valores calculados de N_f , a partir do modelo de equilíbrio citado [74].

$$N_{f_{calc}} = b N^s C_s / 1 + b C_s \quad (\text{Equação 2})$$

Os gráficos de C_s/N_f vs C_s produzem curvas, em que os coeficientes angulares são usados para encontrar os valores calculados das quantidades máximas sorvidas no equilíbrio, N^s . Os coeficientes lineares permitem o cálculo da constante b [74].

Contudo, o modelo de Langmuir é ideal e não considera os parâmetros experimentais, tais como energia de diferentes tipos de sítio, energias de solvatação etc. Assim, dependendo da complexidade do material em estudo não se consegue um bom ajuste dos dados experimentais a este modelo de sorção [67,73-76].

No presente trabalho foram estudados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para o ajuste dos dados experimentais de sorção.

1.6 – Calorimetria

Com o advento dos equipamentos comerciais de alta precisão de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) houve um aumento no número de trabalhos, relatando estudos calorimétricos de complexos moleculares, ao longo dos últimos anos [77,78].

A calorimetria é, então, uma importante técnica capaz de fornecer condições para a determinação da energética envolvida em diversos sistemas químicos, possibilitando o conhecimento dos parâmetros energéticos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia de Gibbs (ΔG). Nesta técnica, o efeito térmico envolvido nas interações é medido diretamente através de um protocolo de titulação calorimétrica, uma vez que o mesmo é proporcional à quantidade do complexo formado. Uma grande vantagem da titulação calorimétrica isotérmica é a determinação das grandezas termodinâmicas em um simples experimento [77-80].

Em um típico experimento de titulação calorimétrica, alíquotas do titulante são injetadas com uma microseringa em uma cela contendo a matriz em estudo, e as variações dos efeitos térmicos são medidas em função da temperatura constante. O primeiro passo em direção à determinação da energia de Gibbs é a análise dos componentes entálpico (ΔH) e entrópico (ΔS), porque esses parâmetros estão interrelacionados. A energia térmica em cada adição de titulante é dissipada de uma injeção para a outra, não acumulando no progresso da titulação calorimétrica [80,81].

Termodinamicamente, a estabilidade de um complexo é definida pela diferença de energia entre o complexo e os parâmetros moleculares relacionados com a solvatação. Em particular, estudos têm provado que a interpretação quantitativa das grandezas termodinâmicas se torna difícil para sistemas de moderada ou alta complexidade. Muitas vezes, matrizes modificadas possuem vários tipos de sítios de sorção, e neste caso, processos físicos e químicos podem ocorrer simultaneamente, fazendo com que haja uma variação de temperatura do instrumento, por exemplo [77].

Apesar disso, a técnica da titulação calorimétrica isotérmica é uma poderosa ferramenta experimental para o estudo das interações envolvidas nos sistemas químicos. Assim, a determinação calorimétrica dos materiais derivados de ácidos silícicos lamelares pode ser interpretada através das informações a respeito das interações entre os cátions metálicos e os centros básicos de Lewis pendentes nas cadeias das matrizes em estudo, na interface sólido/líquido. Os resultados obtidos são rotineiramente ajustados ao modelo linear modificado de Langmuir para a titulação calorimétrica [49].

1.7 – Modelos de sorção

Freundlich

O modelo de sorção de Freundlich é uma equação exponencial e assume que a sorção ocorre numa superfície heterogênea, ou seja, que a superfície suporta sítios de afinidades variadas [73,74]. A isoterma linear de Freundlich é comumente expressa pela equação 3.

$$\log N_f = \log K_f + (1/n \cdot \log C_s) \quad (\text{Equação 3}),$$

sendo K_f (mol g^{-1}) e n (g dm^{-3}) as constantes características do sistema, as quais indicam a capacidade de sorção e a medida da heterogeneidade da superfície, ou a intensidade da sorção, respectivamente. O valor de n deste modelo na faixa que vai de 1-10 indica um processo favorável de sorção [53,73,74]. Isolando-se o valor de N_f , a partir da equação 3, obtém-se a equação 4, a qual possibilita encontrar os chamados valores calculados de N_f , a partir do modelo de equilíbrio citado.

$$N_{f_{\text{calc}}} = K_f C_s^{1/n} \quad (\text{Equação 4})$$

Os gráficos de $\log(N_f)$ vs $\log(C_s)$ produzem curvas, cujos coeficientes angulares e lineares possibilitam o cálculo das constantes n e K_f , respectivamente [74].

Temkin

O modelo de equilíbrio de Temkin também vem sendo utilizado com o objetivo de se calcular a constante de interação K_T ($\text{dm}^{-3} \text{g}^{-1}$), relacionada com a constante de equilíbrio de sorção, e a constante B , a qual está relacionada à quantidade de soluto sorvida. Este modelo considera os efeitos de algumas interações sorvente/sorbato nas isotermas de interação e sugere que, devido a isto, as sorções deveriam aumentar linearmente com o aumento da concentração do sorbato em solução [74,82]. A forma linearizada é mostrada na equação 5,

$$N_f = B \ln K_T + B \ln C_s \quad (\text{Equação 5}),$$

$$\text{sendo } B = RT/b \quad (\text{Equação 6}),$$

para $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta de sorção (K).

Os gráficos de $\ln C_s$ vs N_f produzem curvas, cujo coeficiente angular é numericamente igual a B , e o coeficiente linear possibilita o cálculo das constantes K_T e b , através da equação 6. Isolando-se o valor de N_f , a partir da equação 5, obtém-se a equação 7, que permite encontrar os chamados valores calculados de N_f do modelo de sorção de Temkin [82].

$$N_f = (RT/b) \ln(K_T C_s) \quad (\text{Equação 7})$$

Neste trabalho as matrizes lamelares magadeíta, kaneíta e kanemita foram sintetizadas através do método hidrotérmico, sofreram processos de troca protônica e intercalação com o surfatante CTAB, a fim de aumentar suas

reatividades, bem como expandir a distância basal para a entrada de moléculas volumosas.

As matrizes resultantes foram organofuncionalizadas com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano (1N), N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina) (2N), N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina) (3N) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (1S) e caracterizadas por diversas técnicas, tais como análise elementar, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de sólidos para os núcleos de silício 29 e carbono 13, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura.

As matrizes modificadas foram, finalmente, aplicadas como materiais sorventes para a remoção dos cátions metálicos divalentes chumbo, cádmio e cobre de solução aquosa, através do método de batelada e também através do método de titulação calorimétrica isotérmica, o qual necessita dos valores das constantes determinados pelos experimentos prévios de sorção. A escolha da remoção de chumbo e cádmio foi devido ao maior prejuízo causado pelo acúmulo dos mesmos aos organismos humanos.

As matrizes ácidas kaneíta e kanemita foram intercaladas com monoaminas alifáticas e suas quantidades foram determinadas por titulação ácido-base.

A magadeíta organofuncionalizada com 1S (Mag-1S) e a matriz ácida de kaneíta (Hkni) foram, também, aplicadas em estudos de sorção dos corantes azul de metileno (AM) e azul brilhante (AB) de solução aquosa à temperatura ambiente, através do método de batelada. Tais corantes foram escolhidos para esse estudo em virtude de se verificar a efetividade sorvente-sorbato frente ao volume das moléculas dos corantes sorvidos.

Os dados experimentais de sorção de metais de solução aquosa foram ajustados aos modelos de sorção no equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin.

2 – OBJETIVOS

- ✓ Sintetizar e organofuncionalizar as matrizes lamelares magadeíta, kaneíta e kanemita
- ✓ Utilizá-las na remoção de cátions metálicos e corantes de soluções aquosas
- ✓ Utilizá-las na determinação da quantidade de aminas intercaladas dentro do espaço interlamelar
- ✓ Ajustar os dados experimentais de sorção aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Reagentes e Solventes

A tabela 3 lista os reagentes e solventes utilizados nas sínteses realizadas neste trabalho.

Tabela 3. Características dos reagentes e solventes utilizados

Reagentes	Fórmula	Precedência
Sílica gel	SiO ₂	Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Nuclear
Ácido clorídrico	HCl	Nuclear
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	Synth
Brometo de cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ NBr	Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	Synth
Metilamina	CH ₅ N	Aldrich
Etilamina	C ₂ H ₇ N	Aldrich
n-Propilamina	C ₃ H ₉ N	Aldrich
n-Butilamina	C ₄ H ₁₁ N	Aldrich
3-aminopropiltrimetoxissilano	(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH ₂	Aldrich
N-3-trimetoxissilil (propiletilenodiamina)	(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH- (CH ₂) ₂ NH ₂	Aldrich
N-3-trimetoxissilil- (propildietilenotriamina)	(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH- (CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	Aldrich
3-mercaptopropiltrimetoxissilano	(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ SH	Aldrich
Cloreto de 3,7-bis(dimetilamina)fenoazotiol (Azul de Metileno, CI 52015)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.3H ₂ O	Aldrich
Azul Brilhante, CI 42090	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ S ₃ O ₉	Aldrich
Nitrato de cobre	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Vetec

Nitrato de chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de cádmio	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Synth
Tolueno	C_7H_8	Synth

Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação, por apresentarem alta pureza, normalmente entre 98 a 99,5 %. As soluções de ácido clorídrico e de aminas foram preparadas através da diluição dos reagentes concentrados.

3.2 - Matrizes sódica, ácida e intercalada com CTAB

Para a síntese da magadeíta sódica, Namag, foi usada uma suspensão contendo 20,0 g de sílica gel e 75,0 cm³ de uma solução 0,95 mol dm⁻³ de hidróxido de sódio, que foi adicionada a uma autoclave de Teflon, inserida em aço inoxidável, sendo mantida numa estufa a 403 K, durante 72 h [83]. Completada a reação, o produto final foi separado por filtração e lavado com sucessivas porções de água destilada, a fim de remover o excesso de hidróxido de sódio, até que ocorresse a neutralização do líquido filtrado, para atingir o pH 7. Finalmente, o composto obtido foi seco em estufa a 323 K durante 48 h [15].

A kaneíta sódica, Nakni, foi sintetizada de forma análoga à Namag, partindo-se de 16,0 g de sílica gel e 105,0 cm³ de uma solução 1,14 mol dm⁻³ de hidróxido de sódio. A suspensão foi mantida na estufa à 423 K, durante 120 h e o composto foi filtrado, lavado e seco em estufa durante 48 h [15].

Na síntese da kanemita, Naknm, foi usada uma suspensão de silicato de sódio, hidróxido de sódio e álcool etílico, que foi agitada em béquer de Teflon durante 24 h. O gel formado foi colocado numa cápsula de porcelana, previamente seco em estufa à 373 K; posteriormente calcinado em mufla, à 673 K. O produto foi vertido em água destilada, agitado, submetido à filtração, seco em estufa à 323 K durante 48 h [49]. Outros detalhes de síntese da Na-kanemita estão sob sigilo de patente, PI 0803474-5.

A protonação de 1,0 g de cada matriz, separadamente, foi feita pelo seu tratamento com 100,0 cm³ de ácido clorídrico 0,10 mol dm⁻³, cuja suspensão foi agitada mecanicamente, à temperatura ambiente durante 24 h. O produto ácido foi separado por filtração, lavado com água destilada em excesso até que ocorresse a neutralização. Em seguida, o composto ácido foi seco em estufa à 323 K por 48 h [15].

As matrizes ácidas foram denominadas Hmag, Hkni e Hknm, respectivamente.

A intercalação com o surfatante brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB, se deu pela agitação mecânica de 1,0 g de cada matriz sódica com 150,0 cm³ de solução aquosa de CTAB durante 3 dias. O mesmo procedimento foi repetido por três vezes para garantir a ocorrência efetiva da reação de intercalação. Em seguida o material foi centrifugado, lavado excessivamente com água destilada e seco em estufa à 333 K [30], sendo denominadas ctamag, ctakni e ctaknm, respectivamente. O surfatante CTAB tem função apenas de expandir o espaço interlamelar da matriz para a futura incorporação de moléculas volumosas entre as lamelas do sólido inorgânico. A Figura 11 ilustra o aumento da distância basal do silicato lamelar pela intercalação do CTAB.

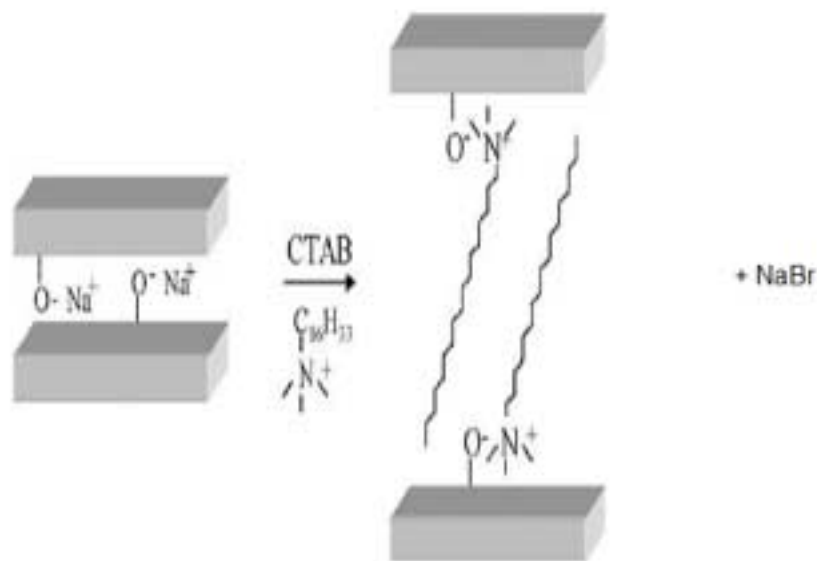


Figura 11. Ilustração da intercalação de CTAB em uma matriz lamelar.

3.3 – Isotermas de intercalação das monoaminas

O método de batelada foi usado para se determinar a quantidade de amina intercalada, no qual incrementos de $2,0 \text{ cm}^3$ de cada amina com concentração inicial de $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ foram adicionados a frascos contendo água destilada e aproximadamente 20 mg da matriz, perfazendo um volume total de $20,0 \text{ cm}^3$. Cada frasco foi introduzido em uma incubadora termostatizada em $298 \pm 1 \text{ K}$, com agitação orbital por 24 h. Ao final desse tempo, alíquotas de $1,0 \text{ cm}^3$ do sobrenadante foram retiradas e tituladas com ácido clorídrico $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando-se como indicador uma solução de verde de bromocresol e vermelho de metila na proporção de 5:1 em volume [20].

O número de moles sorvido na matriz (N_f) para cada ponto da batelada foi determinado segundo a equação 8, em que N_i corresponde ao número de moles inicial do soluto (amina), N_s é número de moles do soluto no equilíbrio, V é o volume da alíquota retirada e, m corresponde à massa da matriz adicionada para cada ponto no experimento [15,20].

$$N_f = (N_i - N_s)V/m \quad (\text{Equação 8})$$

3.4 – Organofuncionalização das matrizes

3.4.1. – Reagentes

A Tabela 4 lista os silanos utilizados nas reações de organofuncionalização das matrizes, e a Figura 12 apresenta as suas estruturas, sendo destacados os grupos funcionais de interesse.

Tabela 4. Agentes sililantes utilizados no processo de organofuncionalização.

Silano	Sigla
3-aminopropiltrimetoxissilano	1N
N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina)	2N
N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina)	3N
3-mercaptopropiltrimetoxissilano	1S

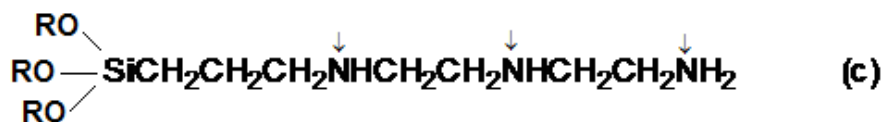
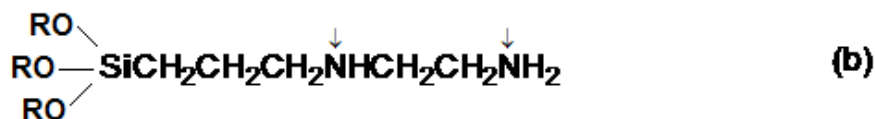


Figura 12. Estruturas dos silanos 1N (a), 2N (b), 3N (c) e 1S (d).

Para estas sínteses, a Namag foi organofuncionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1S), resultando no sólido Mag-1S.

A HKni foi organofuncionalizada com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (1N), N-3-trimetoxissilil(propiletilenodiamina), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (2N), e N-3-trimetoxissilil(propildietilenotriamina), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (3N). As matrizes foram denominadas HKni-1N, HKni-2N e HKni-3N, respectivamente.

A matriz ctakni foi organofuncionalizada com os mesmos agentes sililantes da HKni, e também com o silano 1S. Estas matrizes foram, então, denominadas de Knic-1N, Knic-2N, Knic-3N e Knic-1S, respectivamente.

A matriz Hknm, apenas, foi organofuncionalizada com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano, sendo denominada HKnm-1N. A matriz ctaknm foi organofuncionalizada com 1N, 2N, 3N e 1S, sendo denominadas Knmc-1N, Knmc-2N, Knmc-3N e Knmc-1S, respectivamente.

As siglas das matrizes obtidas neste processo estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Matrizes obtidas no processo de organofuncionalização dos silicatos magadeíta, kaneíta e kanemita.

Silicato lamelar	Matriz
Magadeíta	Mag-1S
	HKni-1N
	HKni-2N
Kaneíta	HKni-3N
	Knic-1N
	Knic-2N
	Knic-3N
	*Knic-1S
	HKnm-1N
	Knmc-1N
Kanemita	Knmc-2N
	Knmc-3N
	Knmc-1S

Neste processo de organofuncionalização, cada matriz foi colocada, separadamente, num balão de três bocas de capacidade de 250 cm³. Adicionou-se 150,0 cm³ de tolueno e 5,0 cm³ do agente de funcionalização, conforme mostra a Tabela 4. A adição ocorreu na presença de gás nitrogênio seco para evitar hidrólise. O sistema permaneceu sob refluxo à 333 K por 72 h, obtendo-se, assim, novas matrizes conforme as denominações da Tabela 5. Os produtos foram, então, lavados exaustivamente com álcool etílico e secos em estufa à 323 K por 48 h [49]. A síntese da matriz em destaque não foi efetivada. Maiores detalhes encontram-se no item 4.

3.5 - Sorção de íons metálicos divalentes nas matrizes organofuncionalizadas

As isotermas de sorção de metais divalentes ($M = Pb^{2+}$, Cd^{2+} , Cu^{2+}) de solução aquosa nos compostos lamelares modificados foram obtidas através do método de batelada, no qual amostras de aproximadamente 20 mg foram suspensas em 20,0 cm³ de solução de metal na faixa de concentração variando de $0,70 \times 10^{-3}$ a $7,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, em frascos de polipropileno, partindo-se da solução estoque padronizada do metal de 0,10 mol dm⁻³. Os frascos foram submetidos à agitação orbital por um período de 24 h à 298 ± 1 K. Ao final deste tempo, o sobrenadante foi separado e a quantidade do metal analisado através da espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em um equipamento Perkin–Elmer 3000DV, sendo que o valor de N_f pôde ser obtido através da equação 8. As isotermas obtidas foram analisadas seguindo o modelo linear de Langmuir [49,84].

3.6 - Sorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante pela magadeíta organofuncionalizada

Para a sorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante pelas matrizes Mag-1S e HKni foram realizados estudos prévios de pH e do tempo de contato.

Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Analyser, modelo 450M, utilizando um eletrodo combinado de vidro. Para a calibração do instrumento foram utilizadas soluções tampão de pH 4 e 7.

Preparou-se uma solução estoque $500,0 \text{ mg dm}^{-3}$ dos corantes em meio aquoso, e a partir da diluição da mesma, seis soluções do corante de $300,0 \text{ mg dm}^{-3}$ foram preparadas com soluções tampão pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, preparadas previamente. Uma curva analítica para as soluções em cada pH foi preparada, a partir da solução estoque, na faixa de $2,0$ a $7,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Então, uma massa de aproximadamente 20 mg de cada matriz foi colocada em frascos de polipropileno e suspensa em $20,0 \text{ cm}^3$ em cada uma das soluções, com os referidos pH. Os frascos foram submetidos à agitação orbital por um período de 24 h à $298 \pm 1 \text{ K}$. Ao final deste tempo, efetuaram-se filtração, diluições e foram feitas as leituras das absorbâncias e a posterior determinação quantitativa dos corantes nos materiais. Os resultados mostraram valores ótimos de pH iguais a 6 e 4 para os corantes azul de metileno e azul brilhante, respectivamente [85].

Determinação do comprimento de onda máximo de absorção

As leituras de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu MultiSpec-1501, modelo TCC-240A, no comprimento de onda de máxima absorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante, definidos através das leituras das soluções de $300,0 \text{ mg dm}^{-3}$ dos respectivos corantes, sendo encontrados valores em 666 e 630 nm.

Determinação do tempo de contato de sorção

Uma massa de aproximadamente 20 mg da matriz Mag- 1S foi colocada em frascos de polipropileno e suspensa em $20,0 \text{ cm}^3$ de solução dos corantes 300,0 mg dm^{-3} , nos pH ótimos. Os frascos foram submetidos à agitação orbital por 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min à $298 \pm 1 \text{ K}$. Após este período, diluições foram efetuadas e as leituras das absorbâncias foram realizadas. Os resultados mostraram o tempo necessário para atingir a sorção máxima dos corantes na matriz [70,85].

Isotermas de sorção

Uma massa de aproximadamente 20 mg de material foi colocada, separadamente, em contato com $20,0 \text{ cm}^3$ de solução dos corantes azul de metileno e azul brilhante, na faixa de concentração de 20,0 a 250,0 mg dm^{-3} . Estes sistemas foram mantidos sob agitação orbital à 250 rpm, na temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$ por 360 min. Ao final deste tempo diluições foram efetuadas e realizadas as leituras das absorbâncias. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de sorção de equilíbrio, através da equação de Langmuir [77].

3.7 – Determinação das grandezas termoquímicas

As determinações das grandezas termodinâmicas, por titulações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro isotérmico da Thermometric, modelo LKB 2277, sendo que amostras em torno de 20 mg, de cada material organofuncionalizado foram pesadas diretamente na cela calorimétrica. Em seguida adicionou-se $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada e o vaso calorimétrico foi acoplado à torre do sistema, que foi inserida no canal do equipamento, como mostra a Figura 13. A cela calorimétrica, mostrada em A, é agitada continuamente com temperatura termostatizada a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$ dentro do calorímetro. Após

atingir a estabilidade, volumes de 10 μL da solução do metal em estudo foram adicionados periodicamente, através de uma bomba injetora carregada com uma microseringa de volume total 0,50 cm^3 [84,86,87], como mostra todo o sistema calorimétrico utilizado na parte B.

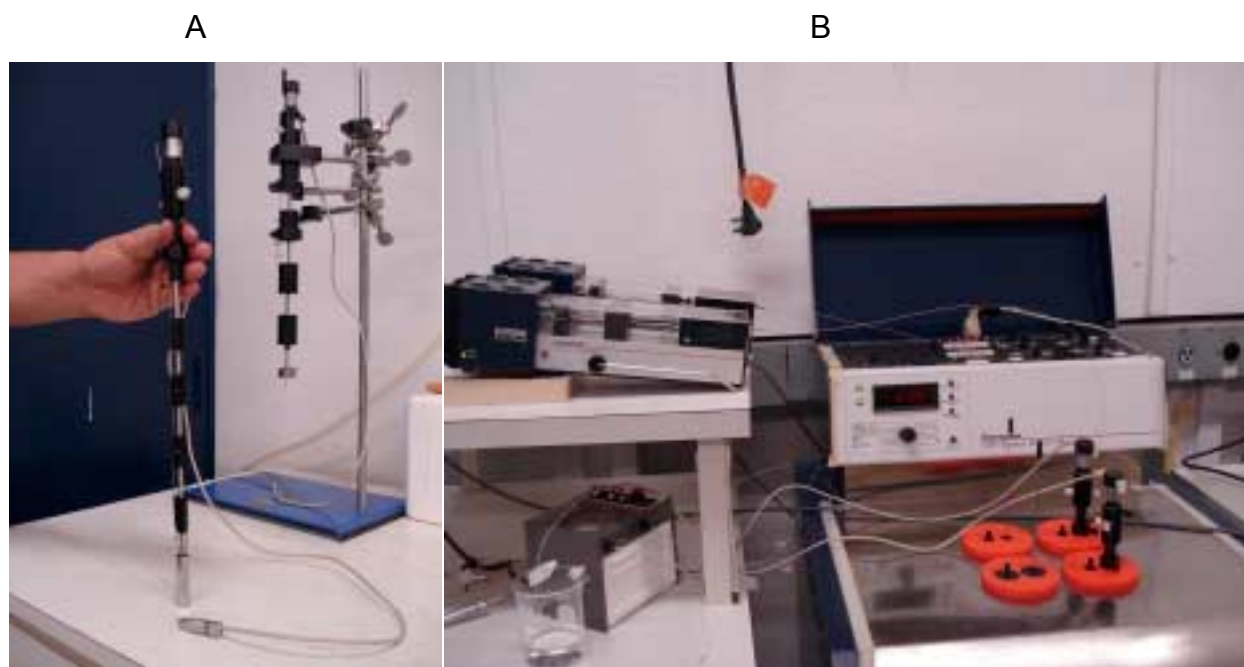


Figura 13. Ilustração do sistema calorimétrico para a determinação dos parâmetros energéticos da interação metal-centro básico, mostrando a torre com a cela calorimétrica (A) e todo o sistema calorimétrico (B).

A cada adição do titulante na matriz funcionalizada (MF) um efeito térmico ($\Sigma_{\text{tit}}Q$) é registrado pelo sistema de detecção do instrumento (equação 9), que o transforma num sinal eletrônico do equipamento, de acordo com o gráfico potência versus tempo, que deverá ser integrado a fim de se obter os valores de efeitos térmicos utilizados nos cálculos posteriores. O mesmo procedimento é realizado para se obter o efeito térmico referente à diluição ($\Sigma_{\text{dil}}Q$) da solução de metal em água (M^{2+}), sem a presença da matriz (equação 10). Por fim, deseja-se saber o

efeito térmico de hidratação ($\Sigma_{\text{hid}}Q$) da matriz em água, o qual é normalmente nulo (equação 11), para se chegar ao efeito total, como mostra a equação 12.

$$MF_{(\text{sp})} + M^{2+}_{(\text{aq})} = MF.M^{2+}_{(\text{sp})} ; \quad \Sigma_{\text{tit}}Q \quad (\text{Equação 9})$$

$$M^{2+}_{(\text{aq})} + nH_2O = M^{2+} . nH_2O_{(\text{aq})} ; \quad \Sigma_{\text{dil}}Q \quad (\text{Equação 10})$$

$$MF_{(\text{sp})} + nH_2O = MF.nH_2O_{(\text{sp})} ; \quad \Sigma_{\text{hid}}Q \quad (\text{Equação 11})$$

$$MF . nH_2O_{(\text{sp})} + M^{2+}.nH_2O_{(\text{aq})} = MF.M^{2+}_{(\text{sp})} + 2nH_2O_{(\text{aq})} ; \quad \Sigma_rQ \quad (\text{Equação 12})$$

Através dos resultados destes experimentos determina-se o efeito térmico resultante (Σ_rQ), utilizando-se a equação 13.

$$\Sigma_rQ = \Sigma_{\text{tit}}Q - \Sigma_{\text{dil}}Q \quad (\text{equação 13})$$

Após tratamento dos dados, as informações sobre a energética do processo podem ser obtidas, aplicando-se os dados calorimétricos experimentais à equação modificada de Langmuir para a calorimetria, conforme a equação 14 [87].

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{int}} h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}} h} \quad \text{Equação 14}$$

na qual, ΣX corresponde ao somatório da fração molar dos cátions metálicos após a interação com a matriz, $\Delta_R h$ corresponde à entalpia integral da reação, K é a constante de proporcionalidade do processo e $\Delta_{\text{int}} h$ corresponde à entalpia de interação no equilíbrio no processo calorimétrico [87-89].

Os gráficos de $\Sigma X / \Delta_r h$ vs ΣX produzem curvas, cujo coeficiente angular possibilita o cálculo de $\Delta_{int} h$, que será utilizado para o cálculo da constante K, utilizando-se do valor do coeficiente linear, através da equação 14.

A partir de então, a entalpia do processo de interação é calculada, através da equação 15, utilizando-se o valor de N^s do processo de batelada.

$$\Delta H = \Delta_{int} h / N^s \quad (\text{Equação 15})$$

A energia de Gibbs pode ser calculada através da equação 16, utilizando-se o valor de K dos experimentos de sorção da batelada.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{Equação 16}),$$

sendo R a constante dos gases ideais, com valor $8,314 \text{ J K}^{-1}$, e T $298,15 \text{ K}$.

De posse dos valores dos valores de entalpia (ΔH) e energia de Gibbs (ΔG) pode-se, então, calcular o valor da entropia do processo de interação, ΔS [39,89], através da equação 17.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Equação 17})$$

Assim, com os valores dos parâmetros ΔH , ΔG e ΔS é possível saber se as interações são energeticamente favoráveis ou não, bem como tirar conclusões a respeito da espontaneidade do processo de interação cátion metálico/centro básico de Lewis.

3.8 – Caracterização

Análise Elementar

As medidas foram obtidas em duplicata pelo analisador elementar de CHN da Perkin-Elmer, modelo 2400.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do instrumento Shimadzu, modelo 7000 XRD, na faixa de 2θ entre $1,4^\circ$ e 70° , utilizando fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$.

Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras foram maceradas em almofariz com KBr seco, prensadas, dando pastilhas para gerar os espectros registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , com 32 varreduras, em um espectrofotômetro FT-IR Bomem série MB.

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética no estado sólido dos núcleos de silício e carbono foram obtidos através de um espectrômetro Bruker AC 400/P, utilizando a técnica de polarização cruzada, operando em CP/MAS em frequências de referência de $79,48$ e $100,62 \text{ MHz}$ para ^{29}Si e ^{13}C , com tempos de relaxação e de contato de 3 e 5 s , e de 3 e 5 ms , respectivamente.

Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um aparelho da Dupont, modelo 9900, contendo um forno de aquecimento controlado, com fluxo de aquecimento de $0,17 \text{ K s}^{-1}$, em atmosfera de argônio.

Microscopia eletrônica de varredura

Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6360 LV, com aceleração feixe de 20 kV , e ampliação variando de 1000 a 20.000 vezes. A composição química dos

materiais carbonáceos foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva no aparelho Noran System Six acoplado ao microscópio, utilizando o método semi-quantitativo ZAF, com as análises realizadas em triplicata.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O enfoque nesse item será a discussão das técnicas de caracterização das matrizes sódica e modificadas. Também serão apresentados os resultados relativos à intercalação com monoaminas alifáticas, resultados da sorção de cátions metálicos divalentes e corantes reativos a partir de solução aquosa, bem como as grandezas termodinâmicas envolvidas, tais como entalpia, energia de Gibbs e entropia dos processos relacionados aos compostos funcionalizados.

4.1 – Análise Elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre é uma técnica importante que confere informações quantitativas a respeito da organofuncionalização dos agentes sililantes nas matrizes. Através das porcentagens desses elementos é possível efetuar o cálculo da quantidade de silano imobilizado e assim, determinar o grau de funcionalização por grama de cada material.

O grau de funcionalização calculado com base nos percentuais de carbono pode ter seu valor diferente do esperado, devido aos grupos alcóxidos que eventualmente não foram hidrolisados. Os valores de hidrogênio também podem ser alterados, em virtude da umidade existente no composto. Dessa forma, o grau de funcionalização será relacionado aos átomos de nitrogênio.

Os resultados das quantidades de agente sililante incorporados na superfície das matrizes lamelares, determinados considerando-se a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão listados na Tabela 6. Os números de moles calculados, n_C e n_N , correspondem ao grau de funcionalização.

Tabela 6. Porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores dos números de moles calculados de carbono (n_C) e nitrogênio (n_N).

Matriz	C/ %	H/ %	N/ %	n_C / mmol g ⁻¹	n_N / mmol g ⁻¹	n_S / mmol g ⁻¹
Mag-1S	5,60	1,85	—	1,55 ± 0,03	—	0,20 ± 0,01
HKni-1N	11,17	1,85	3,12	3,10 ± 0,02	2,23 ± 0,04	—
HKni-2N	7,08	1,41	2,80	1,18 ± 0,05	1,00 ± 0,06	—
HKni-3N	8,05	1,22	2,77	0,96 ± 0,05	0,66 ± 0,07	—
Knic-1N	8,79	1,86	2,53	2,44 ± 0,02	1,81 ± 0,03	—
Knic-2N	8,76	2,03	3,44	1,46 ± 0,03	1,23 ± 0,05	—
Knic-3N	10,05	1,76	2,83	1,20 ± 0,05	0,68 ± 0,08	—
HKnm-1N	5,75	1,89	1,96	1,60 ± 0,01	1,40 ± 0,01	—
Knmc-1N	22,42	5,59	6,85	6,23 ± 0,01	4,89 ± 0,02	—
Knmc-2N	12,75	3,95	4,16	2,13 ± 0,03	1,49 ± 0,07	—
Knmc-3N	23,48	5,88	7,51	2,80 ± 0,06	1,79 ± 0,08	—
Knmc-1S	—	—	—	—	—	5,43 ± 0,05

Os valores da Tabela 6 mostram, em geral, maior grau de funcionalização para as matrizes de kanemita previamente expandidas com CTAB em relação às demais matrizes imobilizadas com os mesmos silanos. Knmc-3N, por exemplo, apresenta maior grau de funcionalização ($1,79 \pm 0,08$ mmol g⁻¹) em relação à Knic-3N ($0,68 \pm 0,08$ mmol g⁻¹), cujo valor é maior do que HKni-3N ($0,66 \pm 0,07$ mmol g⁻¹). Da mesma forma, Knmc-2N apresenta maior grau de funcionalização ($1,49 \pm 0,07$ mmol g⁻¹) em relação à Knic-2N ($1,23 \pm 0,05$ mmol g⁻¹), o qual é maior que HKni-2N ($1,00 \pm 0,06$ mmol g⁻¹). Knmc-1N apresenta o valor de grau de funcionalização mais elevado em relação a todas as matrizes ($4,89 \pm 0,02$ mmol g⁻¹). Isto sugere uma maior incorporação do agente sililante na estrutura inorgânica

da matriz, devido ao menor volume da molécula de silano 1N. Em geral, as matrizes ácidas imobilizadas com esses silanos apresentaram um menor valor de grau de funcionalização em relação às suas formas expandidas com o surfatante, possivelmente, devido à diminuição da distância basal, a qual possibilita um menor ancoramento do silano na matriz.

Possivelmente devido a razões estruturais, que serão apresentadas a seguir, a matriz ácida de kanefita modificada com o silano 1N, HKni-1N, tenha apresentado maior grau de funcionalização ($2,23 \pm 0,04 \text{ mmol g}^{-1}$) em relação à matriz também ácida de kanemita imobilizada com o mesmo silano, HKnm-1N ($1,40 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$).

Para a matriz Mag-1S deve-se considerar o valor da porcentagem obtido pela análise de S, igual a 0,64 %, gerando um grau de funcionalização de $0,20 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ de material. A matriz Knmc-1S apresentou um valor de grau de funcionalização, com base no átomo de enxofre, igual a $5,43 \pm 0,05 \text{ mmol g}^{-1}$ de material. A análise elementar de enxofre para a matriz Knic-1S não foi realizada.

4.2 – Difração de raios X

Os raios X são constituídos por radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia. O intervalo de comprimento de onda varia de cerca de 10^{-6} a 10 nm [90].

A difração de raios X é uma técnica fundamental no estudo dos materiais lamelares, na qual através da identificação dos planos basais é possível confirmar se a estrutura do material obtido corresponde à real estrutura do material de ocorrência natural ou sintética, bem como é possível obter o valor de distância basal, d , através da lei de Bragg, conforme apresentada na equação 18, com comprimento de onda 0,154 nm, para um determinado ângulo de incidência da radiação θ .

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (\text{Equação 18})$$

Os difratogramas dos compostos lamelares na forma sódica são mostrados na Figura 14, enquanto que para as matrizes ácida e intercalada com CTAB são mostrados na Figura 15.

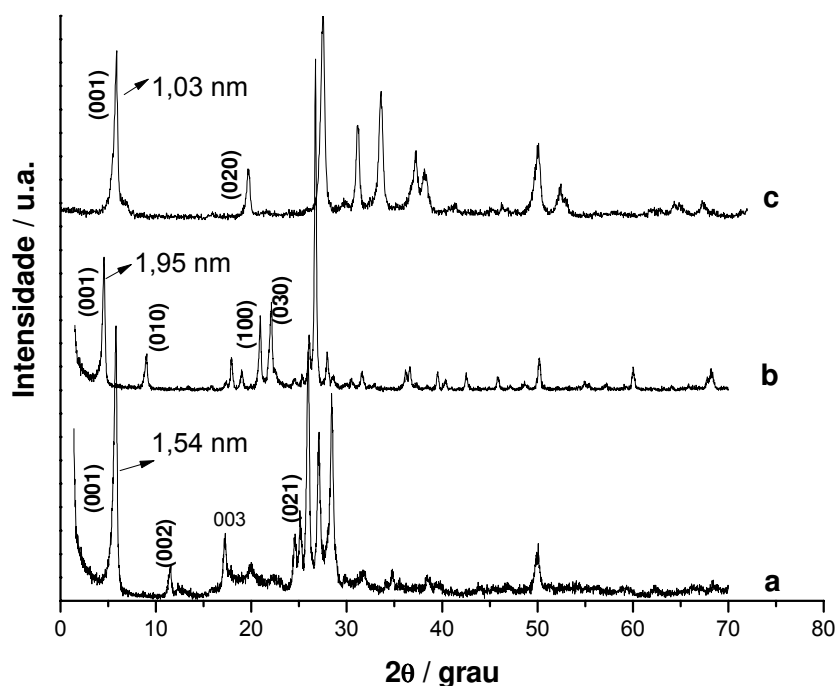


Figura 14. Difratogramas de raios X para os compostos sódicos de magadeíta (a), kaneíta (b) e kanemita (c).

Os difratogramas dos compostos lamelares sintetizados apresentam picos intensos e característicos desse tipo de estrutura, com valores da distância basal correlacionados aos planos (001) da forma sódica concordantes com aqueles da literatura, tais como 1,54, 1,95 e 1,03 nm para Namag, Nakni e Naknm [81], respectivamente. Os demais picos se correlacionam com os outros planos cristalinos de átomos entre as lamelas. A magadeíta apresentou os planos de difração (001), (002), (003), (020), (021), e diversos outros planos que indicam, sobretudo, a natureza cristalina da lamela na região de 2θ correspondente ao intervalo de 20 a 30°. O mesmo acontece para as matrizes kaneíta e kanemita.

Os difratogramas da Figura 15 evidenciaram mudanças significativas, quando comparadas com os compostos sódicos originais. Em geral, as matrizes ácidas têm os valores de distância basal diminuído em relação à forma sódica. A intercalação das matrizes com o surfatante CTAB possibilita o aumento da distância basal para posterior incorporação de moléculas de tamanho considerável [30], como pode ser visto na Figura 15.

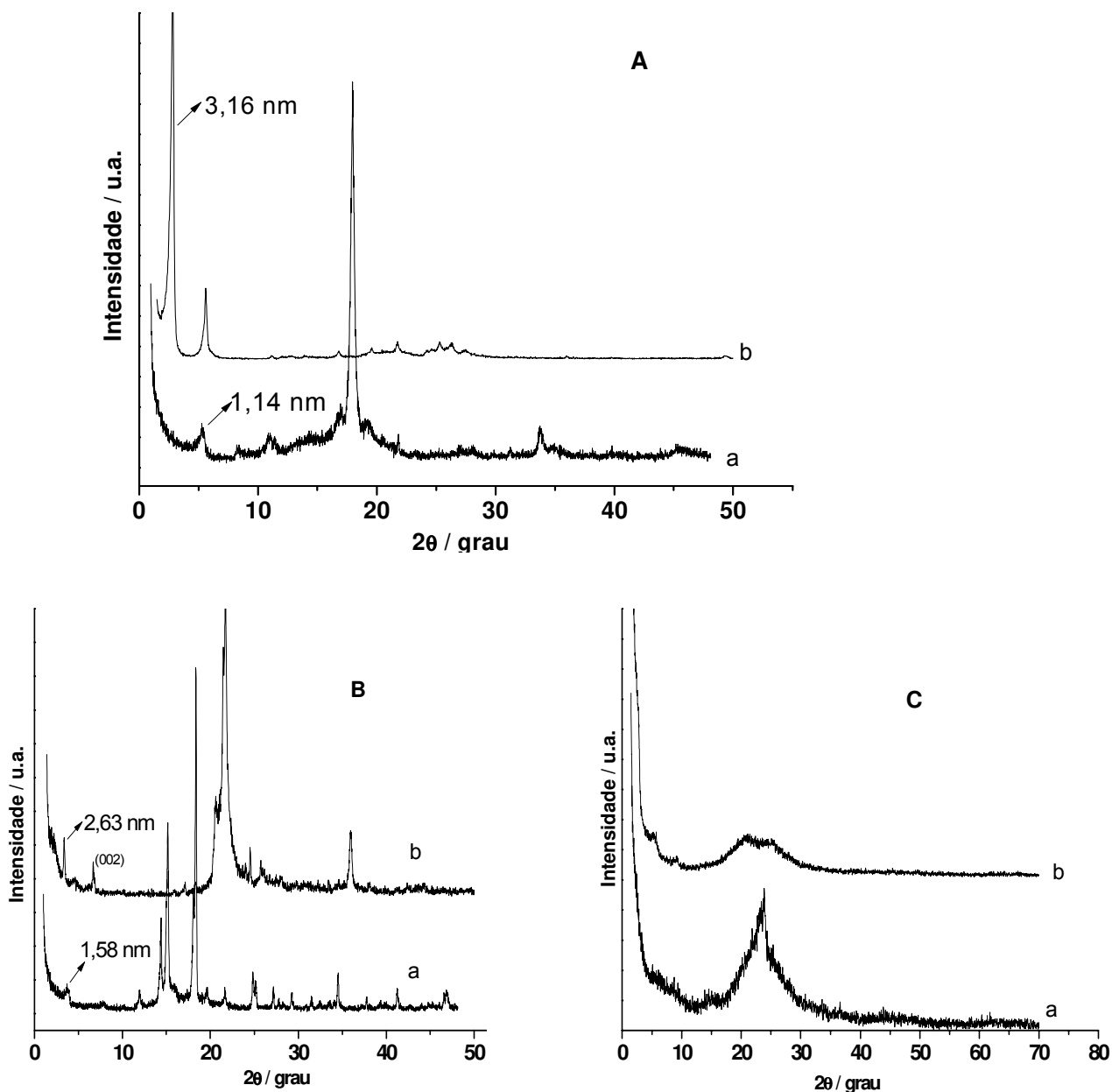


Figura 15. Difratogramas de raios X dos compostos lamelares ácidos (a) e com CTAB (b) da magadeíta (A), kaneíta (B) e kanemita (C).

Dessa forma, Hmag tem valor de distância basal de 1,14 nm, que aumenta para 3,16 nm quando intercalado com CTAB, enquanto HKni passa de 1,58 nm para 2,63 nm na mesma reação. Não foi possível calcular os valores de distâncias basais para as matrizes HKnm e ctaKnm, devido ao alargamento do pico referente ao plano de difração d(001). Porém, esse alargamento sugere a modificação da matriz na forma sódica, de tal modo que as macromoléculas podem ser incorporadas.

Em geral, a distorção que ocorre na estrutura silícica da matriz é compatível com o desaparecimento das características dos padrões de raios X, devido à intercalação do surfatante.

4.2.1 – Magadeíta sódica organofuncionalizada

O difratograma de raios X da Mag-1S sugere que o silano foi incorporado à estrutura da magadeíta, no qual é possível visualizar a perda de cristalinidade da matriz após a incorporação do silano, observado principalmente pela região de 2θ entre 20 e 30°, como pode ser visto na Figura 16.

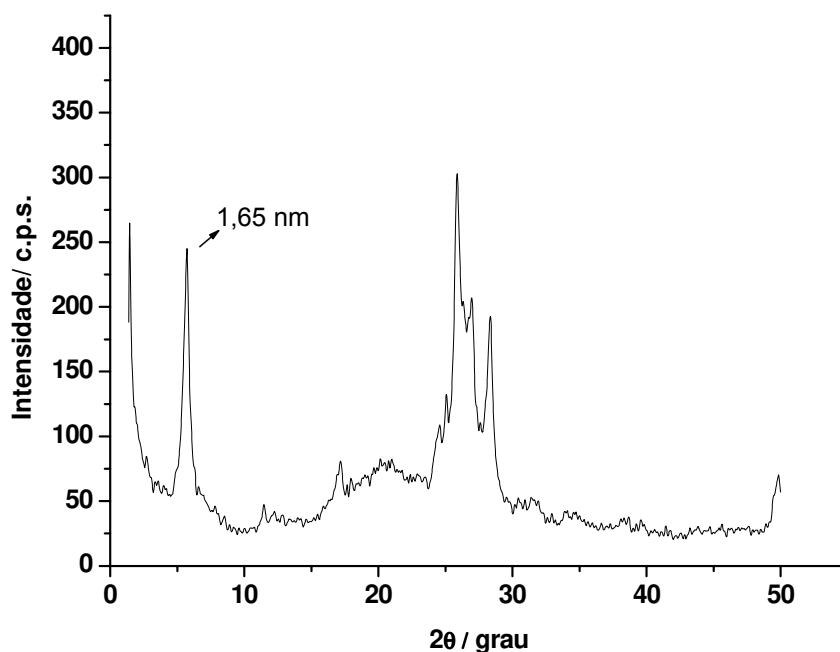


Figura 16. Difratograma de raios X para Mag-1S.

Essa afirmação é baseada no fato de que houve um leve aumento da distância basal com valor 1,65 nm, quando comparada à forma sódica original com 1,53 nm [81]. Um fato curioso mostrado pelo difratograma é que uma pequena imobilização de um agente modificador na matriz sódica de magadeíta já causa uma perturbação estrutural. Uma análise complementar, através da técnica de ressonância magnética nuclear torna-se necessária, para uma maior confirmação da organofuncionalização dessa matriz.

4.2.2 –Kaneíta ácida organofuncionalizada

Os difratogramas da Hkni organofuncionalizadas com 1N, 2N e 3N estão apresentados na Figura 17, e mostram-se semelhantes.

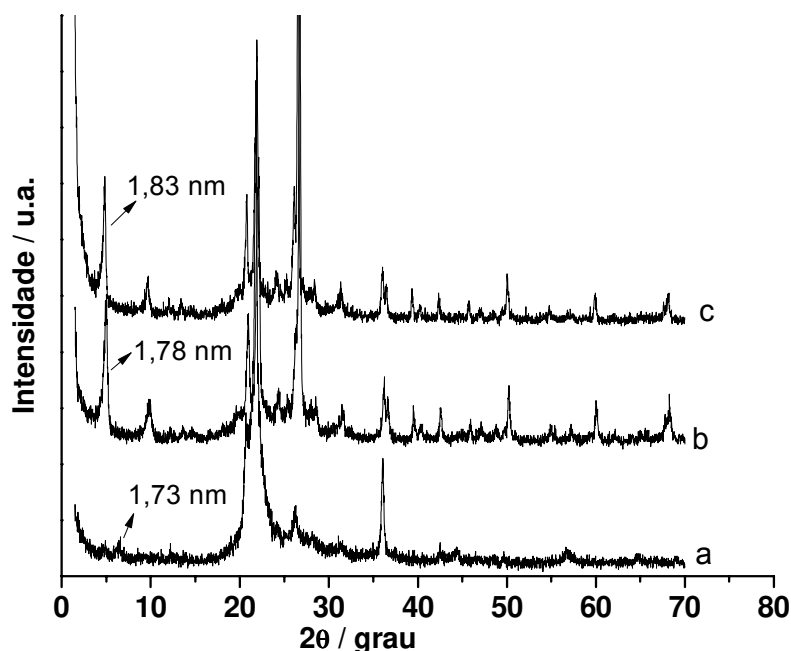


Figura 17. Difratogramas de raios X de HKni-1N (a), HKni-2N (b), HKni-3N (c).

Os valores de distâncias basais da Figura 17 correspondem a 1,73; 1,78 e 1,83 nm para HKni – X (X = 1N, 2N e 3N), respectivamente. Estes valores

sugerem a incorporação dos silanos nas estruturas da matriz ácida, a qual apresenta o valor de d_{001} igual a 1,58 nm [81]. Tal observação foi posteriormente confirmada pelos espectros de RMN do núcleo de ^{29}Si . Desta forma, é possível observar que com o aumento da cadeia carbônica das estruturas ocorre, também, o aumento do espaçamento basal.

É curioso notar que não ocorreu alteração significativa na estrutura da matriz ácida, após a imobilização.

4.2.3 – ctakni organofuncionalizada

Os difratogramas da ctakni organofuncionalizada com 1N, 2N, 3N, 1S são mostrados na Figura 18, e pode-se notar um aumento da cristalinidade em relação à ctakni original, como mostrado na Figura 15 B (b). Outro fato curioso decorrente desse aumento de cristalinidade é o aparecimento do pico (002) nessas matrizes. Os valores das distâncias basais correspondem a 3,09; 3,26; 3,46 e 3,69 nm para a sequência acima. Estes valores sugerem a incorporação dos silanos nas estruturas das matrizes expandidas com CTAB, uma vez que a forma intercalada apresenta esse valor igual a 2,63 nm [85]. Tal observação foi posteriormente confirmada pelos espectros de RMN do núcleo de ^{29}Si e ^{13}C . Desta forma, é possível observar que com o aumento da cadeia carbônica das estruturas ocorre também um aumento do valor de d_{001} .

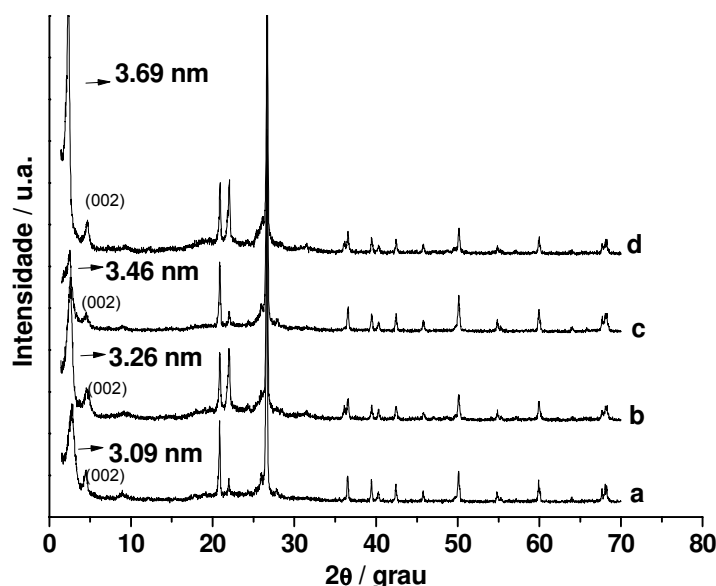


Figura 18. Difratogramas de raios X de ctaKni-1N (a), ctaKni-2N (b), ctaKni-3N (c), ctaKni-1S (d).

4.2.4 – Kanemita organofuncionalizada

O difratograma da HKnm-1N é mostrado na Figura 19, no qual o alargamento do pico na região de 20 a 30 graus indica a perda da cristalinidade da matriz, sugerindo um certo grau de esfolhamento do material.

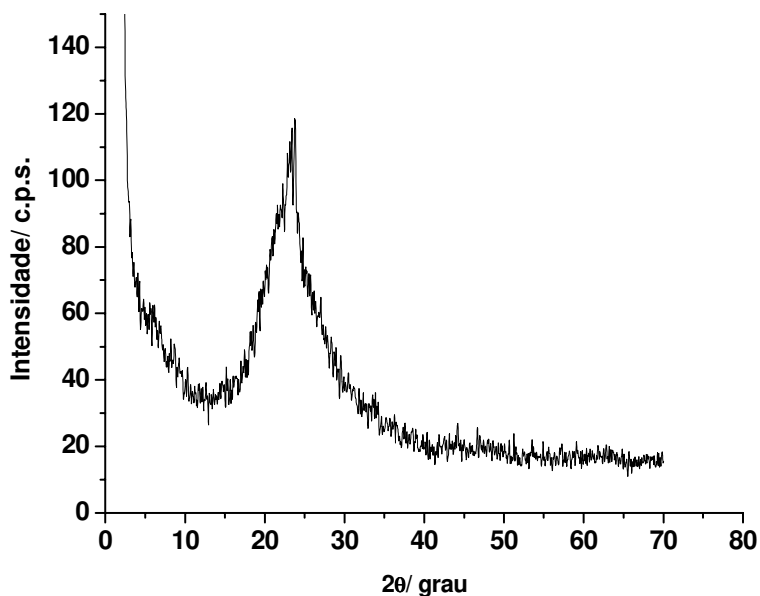


Figura 19. Difratograma de raios X de HKnm-1N.

Este comportamento sugere a incorporação do silano na estrutura da HKnm, e pode ser explicado pelo pequeno valor de distância basal da matriz sódica de kanemita, que diminui quando acidificada. Assim, a tentativa de incorporação do silano 1N num pequeno espaço interlamelar causa uma desorganização estrutural, levando ao esfolhamento da matriz. É válido lembrar que a kanemita sódica é formada por folhas simples de silicato. Desta forma, torna-se necessária uma análise conjunta por ressonância magnética nuclear de núcleos de ^{29}Si e ^{13}C para que se comprove a efetiva incorporação do silano na respectiva estrutura.

Os difratogramas de raios X da ctaknm organofuncionalizadas com 1N, 2N, 3N e 1S são mostrados na Figura 20

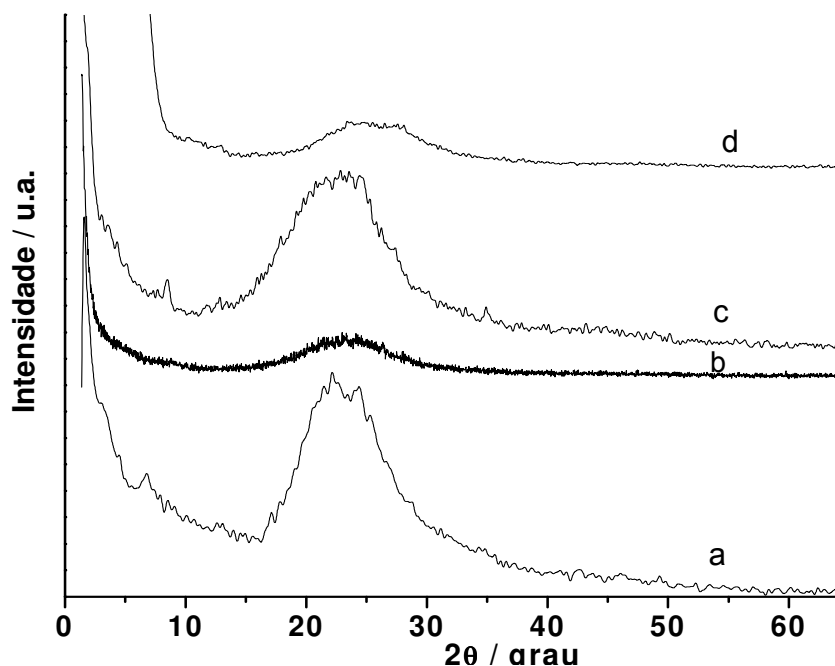


Figura 20. Difrátogramas de raios X de ctaKnm-1N (a), ctaKnm-2N (b), ctaKnm-3N (c), e ctaKnm-1S (d).

Observa-se, em geral, para as matrizes organofuncionalizadas de kanemita o aparecimento de halo entre 20 a 35° . A formação deste tipo de pico é característica de estruturas desordenadas ou não cristalinas, devido à ocorrência de diferentes interações dos compostos [16], porém, não significando a perda de propriedades dos mesmos.

Isto ocorre devido às características estruturais da kanemita sódica original, a qual apresenta um pequeno valor de distância basal, conforme citado anteriormente. O fato de haver a perda da cristalinidade do material sugere que ocorreu a modificação nas matrizes e que as mesmas podem ser utilizadas na sorção de metais e corantes de solução aquosa, conforme a abordagem dada por este trabalho.

A kanemita é uma matriz lamelar pouco explorada. Devido a isto e à não possibilidade de se fazer comparações, muitas vezes, a interpretação dos resultados experimentais torna-se difícil.

Assim, é válido ressaltar a necessidade de uma análise complementar dos dados experimentais por diferentes técnicas de caracterização, nas quais são fundamentais a difração de raios X e a ressonância magnética nuclear de núcleos de silício e carbono.

4.3 – Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta versátil aplicada às determinações qualitativa e quantitativa de espécies moleculares em geral. As aplicações dessa espectroscopia mais especificamente usadas se prendem à região do infravermelho-médio, que se estende de cerca de 670 a 4000 cm^{-1} [90].

A região do infravermelho próximo, de 4000 a 14000 cm^{-1} , também encontra considerável uso na determinação quantitativa de rotina de certos grupos, tais como -SH, -NH₂, CO₂ e diversos outros compostos simples, de interesse na agricultura e na indústria. O principal uso da região do infravermelho distante (15 a 1000 μm) tem sido na determinação de estruturas de espécies inorgânicas e organometálicas, com base em medidas de absorção [90].

Neste trabalho, os espectros de infravermelho de sólidos da magadeíta, kaneíta, kanemita e seus derivados encontram-se na região de 4000-400 cm^{-1} , sendo mostrados nas Figuras 21 a 23.

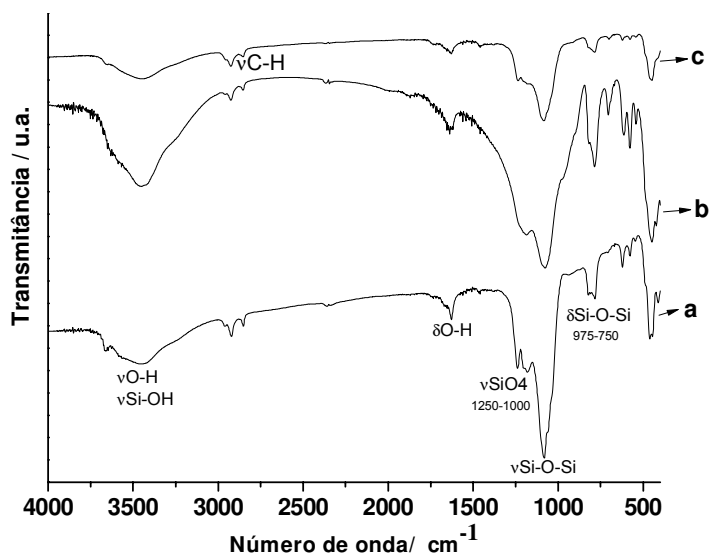


Figura 21. Espectros na região do infravermelho da Namag (a) Hmag (b) e da Mag-1S (c).

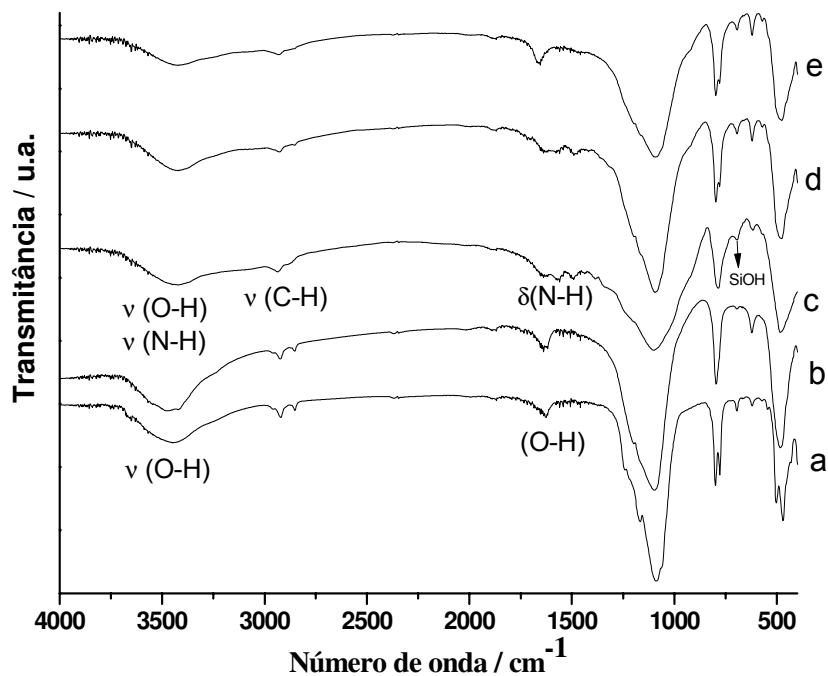


Figura 22. Espectros na região do infravermelho da NaKni (a) HKni (b), HKni-1N (c), HKni-2N (d), e HKni-3N (e)

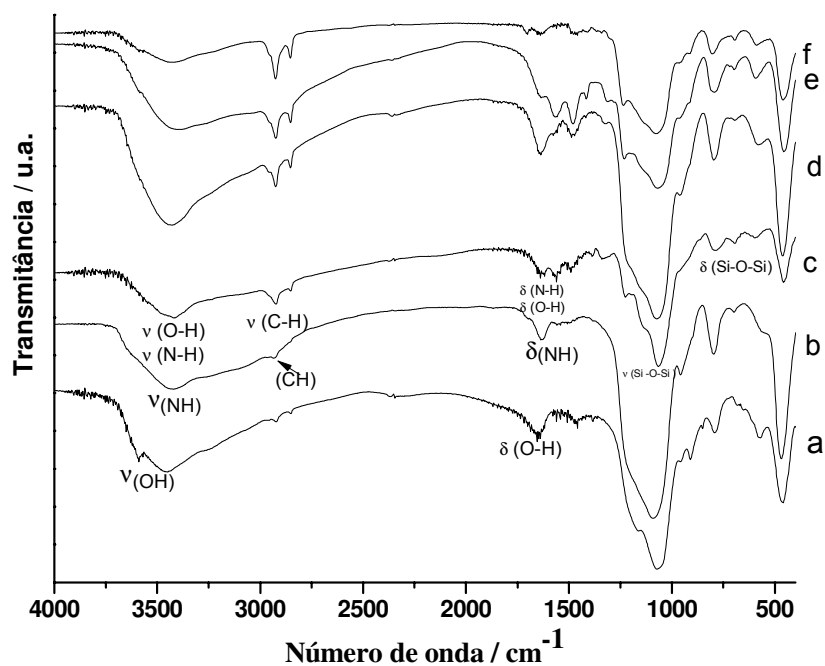


Figura 23. Espectros na região do infravermelho da NaKnm (a), HKnm-1N (b), Knmc-1N (c), Knmc-2N (d), Knmc-3N (e) e Knmc-1S (f).

Em geral, os espectros das matrizes na forma sódica apresentam uma larga banda atribuída à vibração de estiramento O-H, correspondente às moléculas de água interlamelares ligadas aos centros ácidos ou ainda existentes nas camadas inorgânicas, cujas frequências de estiramento são reforçadas pelos grupos silanóis, na região de 3640 a 3590 cm^{-1} , seguidos por deformações no intervalo de 1660 a 1628 cm^{-1} . As bandas de absorção relativas às camadas de silicatos estão localizadas na região de 1400 a 500 cm^{-1} . As bandas entre 1250 a 1000 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações dos grupos SiO_4 , com forte estiramento assimétrico ν_{as} em 1075 cm^{-1} , devido às ligações Si-O-Si, e à ligação Si-O-terminal, ν Si-O-. Na região entre 950 a 700 cm^{-1} há um pico referente ao estiramento simétrico Si-O-Si, ν_{s} Si-O-Si [15]. As bandas de deformação Si-O-Si e O-Si-O-, δSiO , do esqueleto inorgânico estão localizadas no intervalo de 700 a 400 cm^{-1} [15,17,91].

Quando os íons sódio são trocados por prótons o mesmo ajuste de bandas é mantido para estruturas inorgânicas, com um intenso pico em 701 cm^{-1} , de acordo com a substituição do sódio e bandas mais pronunciadas relativas aos grupos silanóis no intervalo de 3750 a 3200 cm^{-1} [15]. Os espectros dos compostos organofuncionalizados apresentam vibrações de estiramento, $\nu_{\text{s}}\text{CH}$, em torno de 2800 a 2900 cm^{-1} , decorrentes da cadeia carbônica dos agentes sililantes, sugerindo a incorporação do silano nas estruturas. A vibração referente à ligação S-H de baixa intensidade, é difícil de ser visualizada no intervalo de 2100 a 2300 cm^{-1} [81], como mostram as Figuras 21 (c) e 23 (f), devido, possivelmente, não só ao baixo grau de funcionalização, mas também por ser inativa no infravermelho, muito embora a organofuncionalização tenha sido demonstrada pela análise elementar de enxofre, bem como pelo difratograma de raios X. Uma análise por ressonância magnética nuclear faz-se necessária para a confirmação da incorporação do silano 1S na estrutura da matriz sódica de magadeíta.

Nos espectros de absorção dos compostos organofuncionalizados com 1, 2 e 3N, observados nas Figuras 22 e 23 (c, d, e), nota-se o alargamento das bandas na região de 3500 a 2750 cm^{-1} . Este alargamento pode ser devido à presença dos grupos N-H da amina, assim como ocorre na região de 1600 cm^{-1} .

As vibrações correspondentes aos grupos C-H da amina no espaço interlamelar da matriz podem ser observadas na região de 2790 a 3000 cm^{-1} . As deformações angulares simétrica e assimétrica do N-H do grupo NH_3^+ são mostradas próximo à região de 1300 a 1500 cm^{-1} , sugerindo o ancoramento do agente sililante contendo funções aminadas nas estruturas inorgânicas. A fraca banda em 700 cm^{-1} pode ser referente aos grupos Si-OH, a qual confirma a parcial saturação dos centros ácidos com as aminas [20].

4.4 – Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) está baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência aproximadamente entre 4 e 900 MHz. Nesta técnica, os núcleos dos átomos estão envolvidos no processo de absorção [90].

Além disso, para que o núcleo adquira o estado de energia requerido para ocorrer absorção, é necessário que a amostra seja colocada em um campo magnético intenso [90]. A frequência de transição de RMN depende, então, do campo magnético local que o núcleo experimenta e, a posição de um sinal de RMN é expressa em termos de deslocamento químico, δ , que é definido em termos da diferença entre a frequência de ressonância do núcleo na amostra e aquela de um composto de referência [72].

Um padrão comum para o espectro de RMN para os núcleos de ^1H , ^{13}C ou ^{29}Si é o tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS). Quando δ para um sinal é negativo, considera-se que o núcleo envolvido esteja “protegido” em relação ao padrão. Reciprocamente, um δ positivo corresponde a um núcleo que está “desprotegido” com respeito à referência. Assim, pode-se supor que quanto mais alta a densidade de elétron ao redor de um núcleo maior sua proteção. Entretanto, como vários fatores contribuem para a blindagem, não é possível uma interpretação física dos deslocamentos químicos em termos da densidade de elétron geralmente [72,90].

Com a finalidade de se obter informações detalhadas a respeito do ambiente químico dos átomos, no que se refere às ligações dos agentes sililantes

com a estrutura inorgânica lamelar foram analisados os espectros dos núcleos de silício e carbono no estado sólido.

4.4.1 – Compostos lamelares de magadeíta organofuncionalizados

Os espectros de silício e carbono para os compostos Namag e Mag-1S são mostrados nas Figuras 24 A e B.

O espectro de silício para Namag, mostrado na Figura 24 A (a), possui um sinal Q^3 em -99 ppm. Normalmente, este sinal aparece no intervalo de -98 a -105 ppm, o que está de acordo com o espectro apresentado [15]. A atribuição é relacionada ao átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio e esses ligados a outros átomos de silício e um oxigênio ligado a um hidrogênio, formando o grupo silanol. Um sinal Q^4 Também é observado em -110 ppm, que corresponde ao átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, os quais estão ligados a outros átomos de silício na rede inorgânica. Como se sabe, essa estrutura apresenta igual número de cátions sódio ou prótons para manter a carga negativa nos átomos de oxigênio, uma vez que são estruturas neutras [15].

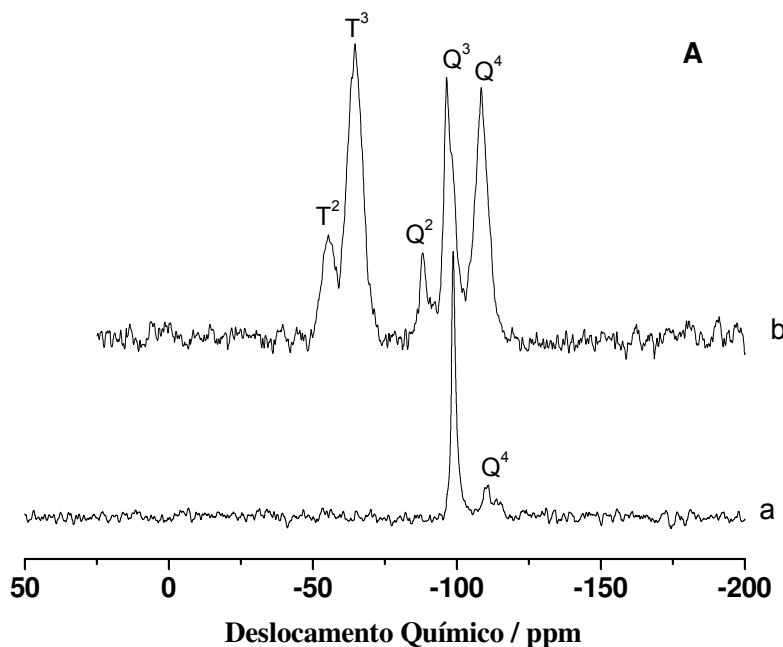


Figura 24 (A). RMN de silício para Namag (a), Mag-1S (b).

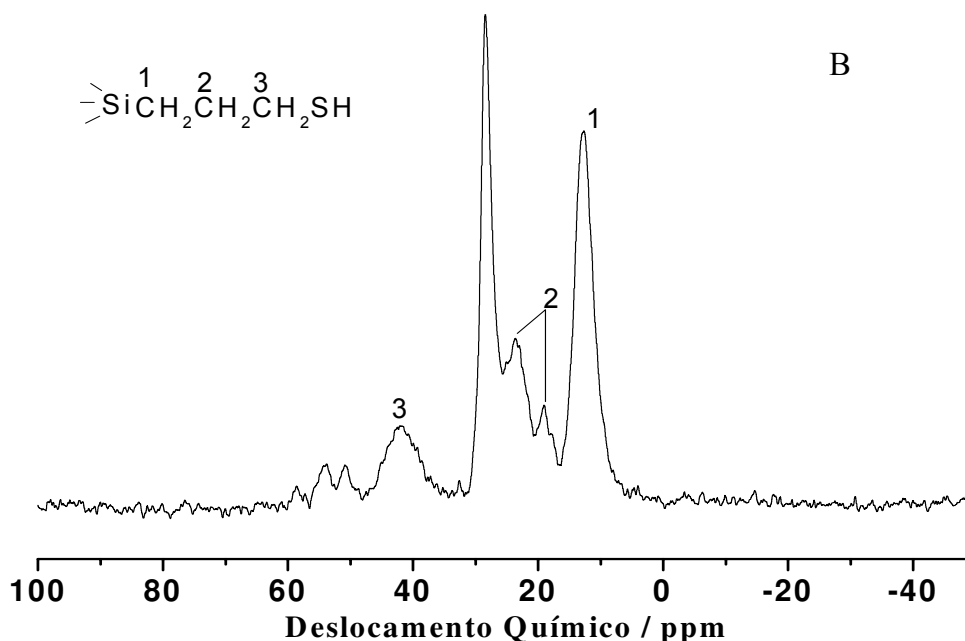


Figura 24 (B). RMN de carbono para Mag-1S.

Na ressonância de silício da Mag-1S, como mostra a Figura 24 A (b), verificam-se as espécies T^3 e T^2 , em -64 e -55 ppm, além das espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 . A espécie Q^2 correspondente aos grupos silanóis geminais $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$, pode ser vista em aproximadamente -91 ppm. As espécies T^2 e T^3 indicam a presença de dois e três grupos silício-carbono ligados à rede inorgânica [15]. Isto comprova a incorporação do silano na estrutura da magadeíta, conforme sugerido pelo difratograma de raios X. O espectro de carbono da Figura 24 B apresenta evidências de grupos alquilsilil ligados na superfície interlamelar da matriz. A cadeia pendente na molécula modificada apresentou átomos de carbono C1 a C3 na região de 10, 28, 43 ppm, respectivamente.

A ressonância magnética nuclear é uma técnica sensível, que possibilita detectar pequenas quantidades de silano incorporado, através da vizinhança dos átomos. A análise dos resultados apenas através da difração de raios X poderia levar a falsas conclusões. Dessa forma, é válido ressaltar a importância da

combinação das técnicas de caracterização para uma eficaz interpretação dos resultados.

4.4.2 – Compostos lamelares de kaneíta organofuncionalizados

Os espectros do átomo de silício para os compostos HKni-1N, HKni-2N e HKNi-3N, os quais denotam a presença de espécies Q e T são mostrados na Figura 25. As Figuras 26 (A, B) ilustram os espectros dos núcleos de ^{29}Si e ^{13}C para os compostos de ctakni organofuncionalizados com 1N, 2N e 3N.

Os espectros de silício da Figura 25 apresentam sinais das espécies Q^3 e Q^4 na região de -99 e -110 ppm, respectivamente. Além das espécies Q apresentam, também, sinais da espécie T^3 em -67 ppm e T^2 em -55 ppm, em mais baixa intensidade, indicando a incorporação do agente sililante nas suas estruturas.

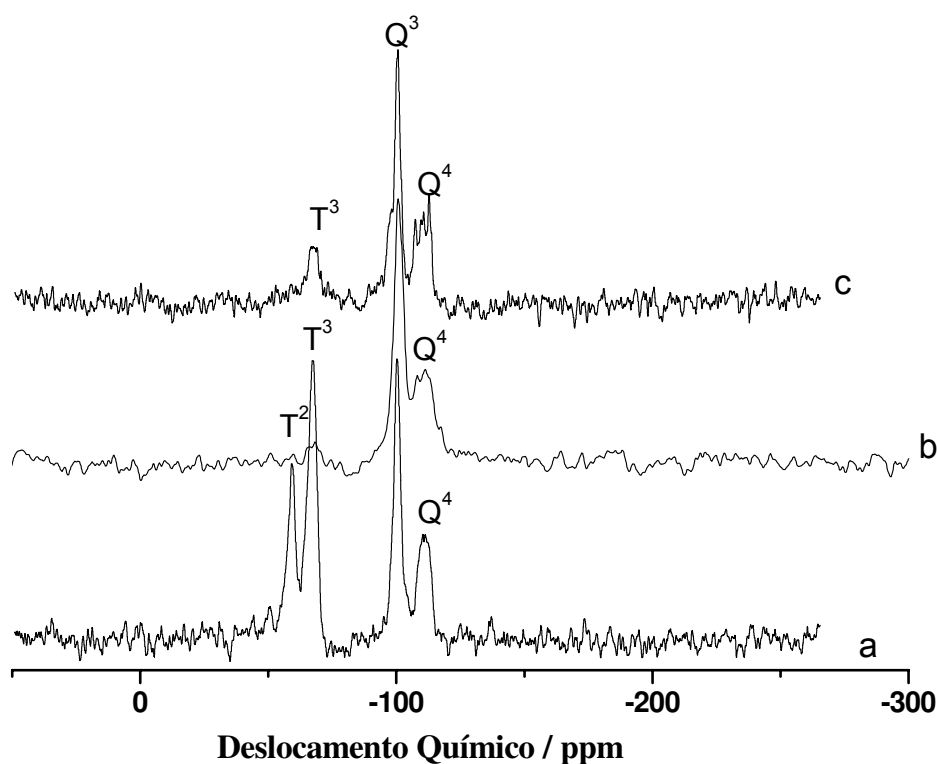


Figura 25. RMN de ^{29}Si para HKni-1N (a), HKni-2N (b) e HKni-3N (c).

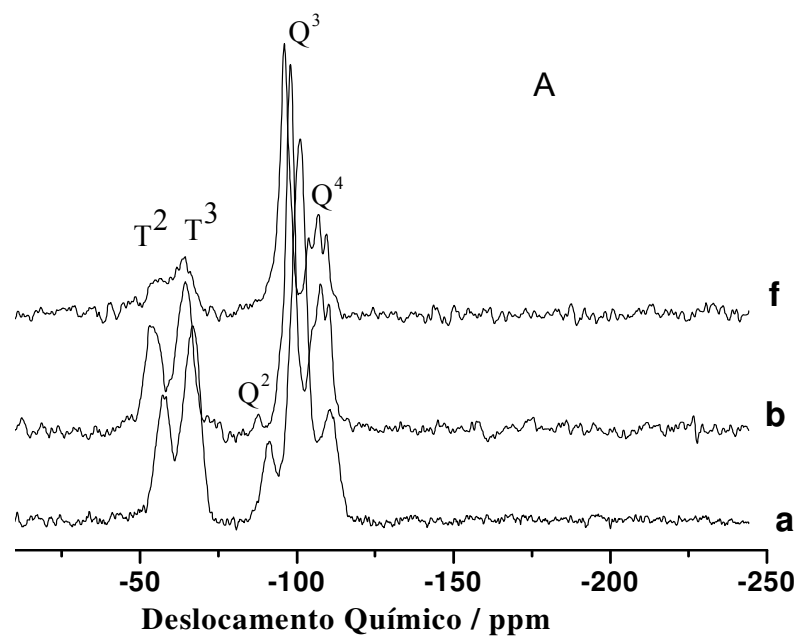


Figura 26 (A): RMN de ^{29}Si (A) para Knic-1N (a), Knic-2N (b) e Knic-3N (c).

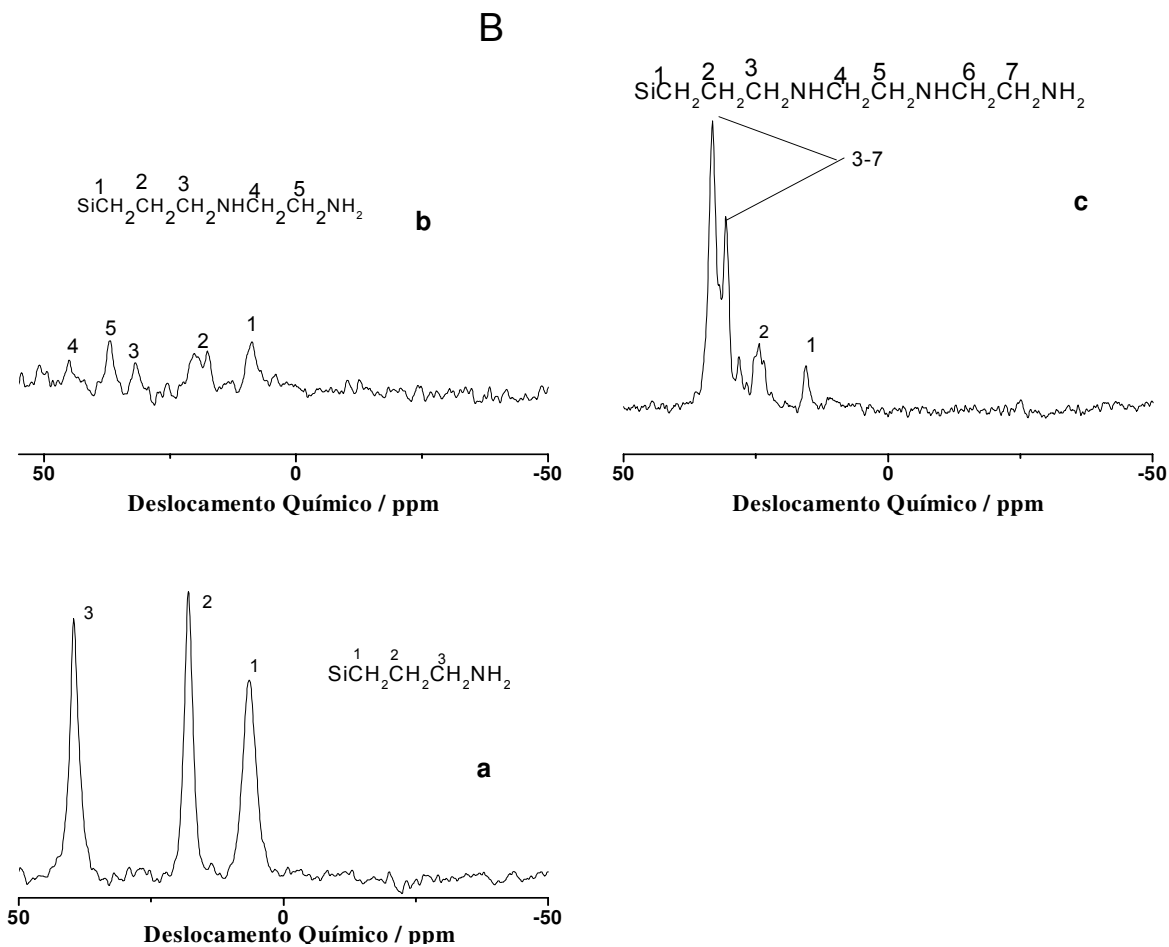


Figura 26 (B). RMN de ^{13}C (B) para Knic-1N (a), Knic-2N (b) e Knic-3N (c).

De forma análoga, os espectros de silício da Figura 26 (A) mostram sinais bem definidos das espécies Q^3 , Q^4 , T^2 e T^3 . A visualização mais evidente dessas espécies pode ser atribuída à prévia expansão da distância basal das matrizes, para o posterior ancoramento dos silanos nas suas estruturas inorgânicas. A eficiência da imobilização dos silanos nessas matrizes também pode ser comprovada pela presença de espécies Q^2 observadas nesses espectros.

As atribuições nos espectros do núcleo de carbono, na Figura 26 (B), confirmam a incorporação dos silanos 1N, 2N e 3N nas estruturas de ctaKni.

Os espectros dos núcleos de silício e carbono para a matriz Knic-1S mostraram que não houve a efetiva incorporação do silano 1S na estrutura da matriz inorgânica, uma vez que os mesmos não evidenciaram a presença das espécies T, as quais indicariam o ancoramento do silano na estrutura da matriz, com a existência da ligação covalente Si-C (o correspondente espectro não foi apresentado).

Esta é mais uma indicação da necessidade da interpretação dos resultados experimentais fazendo uso da combinação de diferentes técnicas de caracterização, uma vez que o difratograma de raios X desta matriz mostrou um valor de distância basal igual a 3,69 nm, conforme mostrado na Figura 18 (d), sugerindo a incorporação do silano. Porém, os espectros de ressonância comprovaram que houve apenas a intercalação do surfatante, e não a imobilização do silano.

4.4.3 – Compostos lamelares de kanemita organofuncionalizados

Os espectros de silício e carbono de Knm e HKnm-1N são mostrados na Figura 27. Os espectros de ambos os núcleos para ctaKnm com 1N, 2N, 3N e 1S estão na Figura 28 e 29 (a,b,c,d).

Todos os compostos de kanemita evidenciaram espectros de silício semelhantes às demais matrizes, os quais apresentaram grupos T, devido à formação da ligação covalente oxigênio-silício-carbono, confirmando a

incorporação dos agentes sililantes nas estruturas dos materiais, conforme sugeridos pelos dados de raios X.

É importante ressaltar que a organofuncionalização das matrizes de kanemita que foram previamente intercaladas com CTAB também apresentou espécies T^2 . Isto sugere uma reação de imobilização mais efetiva, devido à maior incorporação do agente sililante nas estruturas das mesmas, quando comparadas à imobilização na matriz ácida. Tal observação está de acordo com os resultados demonstrados pela análise elemental de nitrogênio.

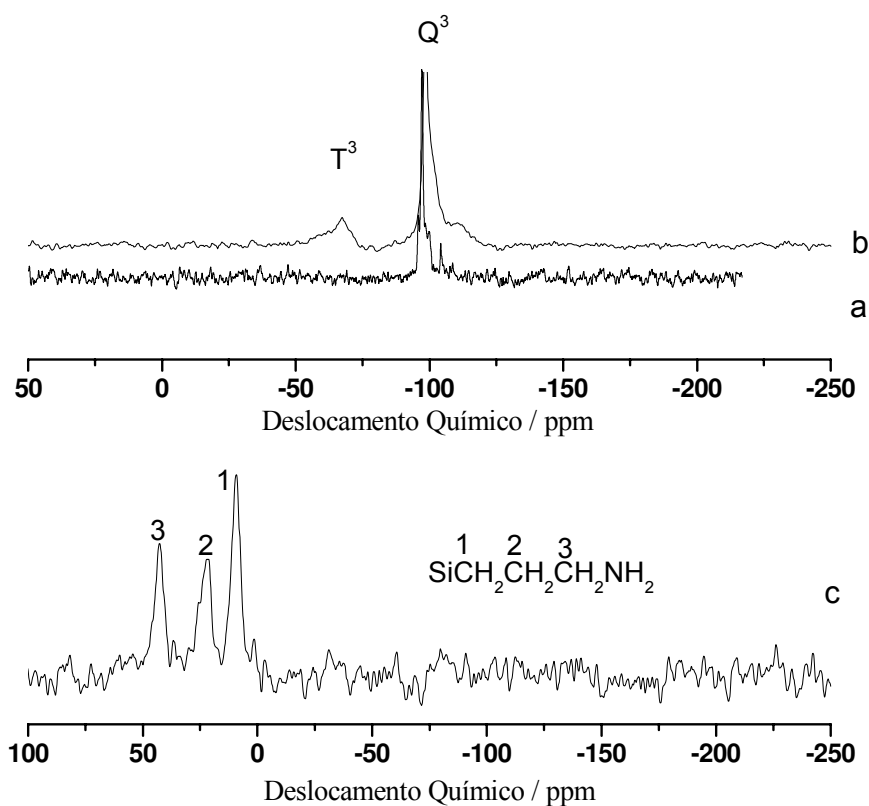


Figura 27. RMN de ^{29}Si (a, b) e ^{13}C (c) para Knm (a), HKnm-1N (b, c).

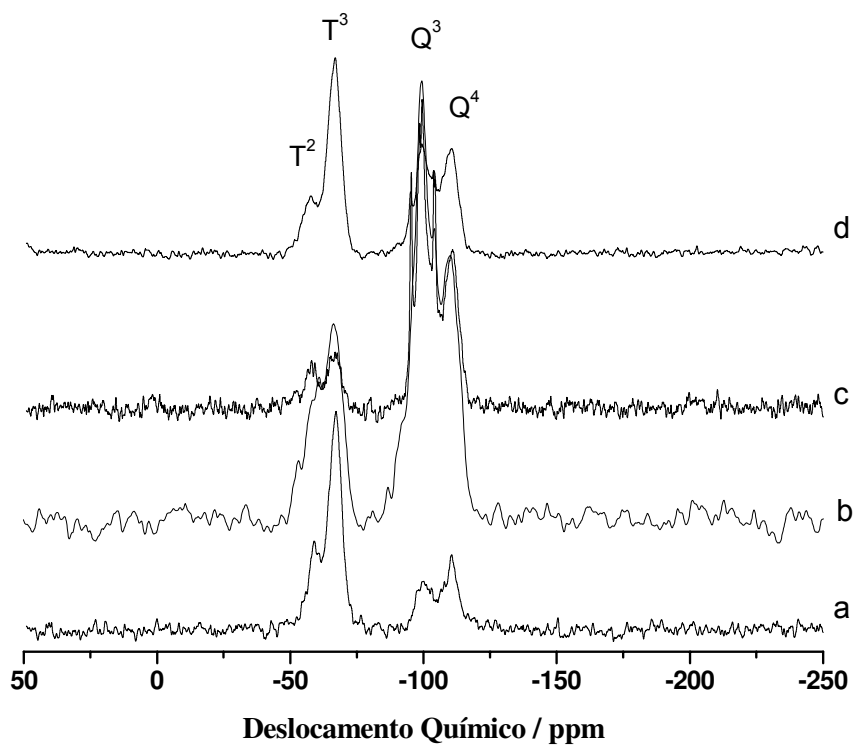


Figura 28. RMN de ^{29}Si para Knmc-1N (a), Knmc-2N (b), Knmc-3N (c), e Knmc-1S (d).

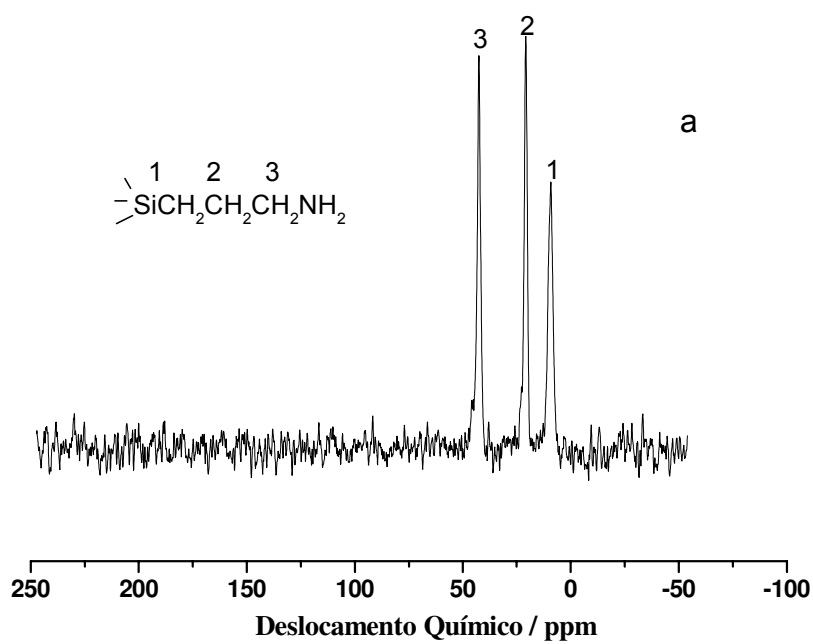
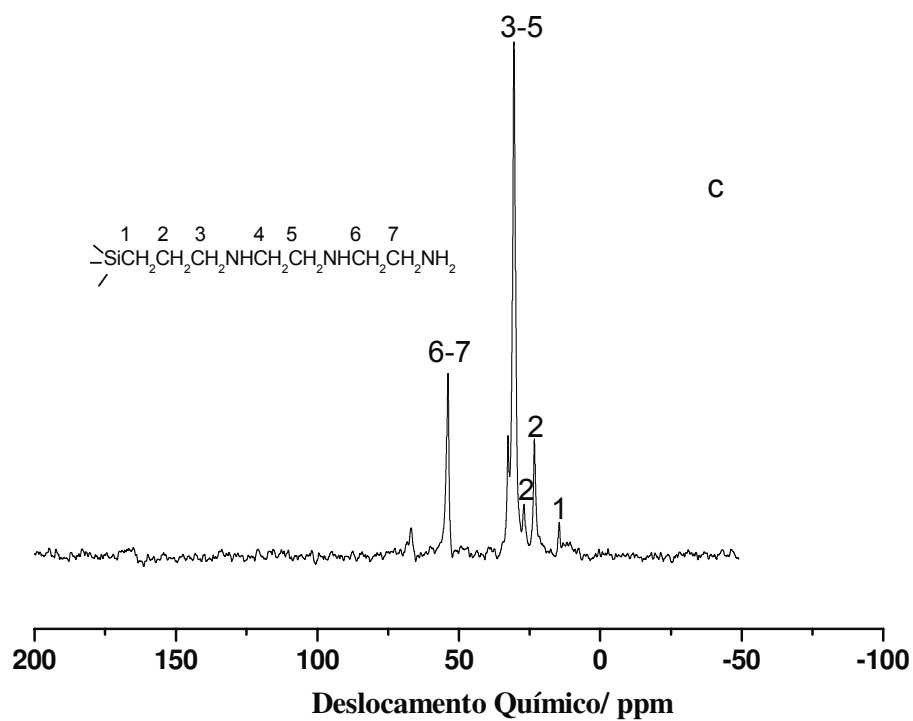
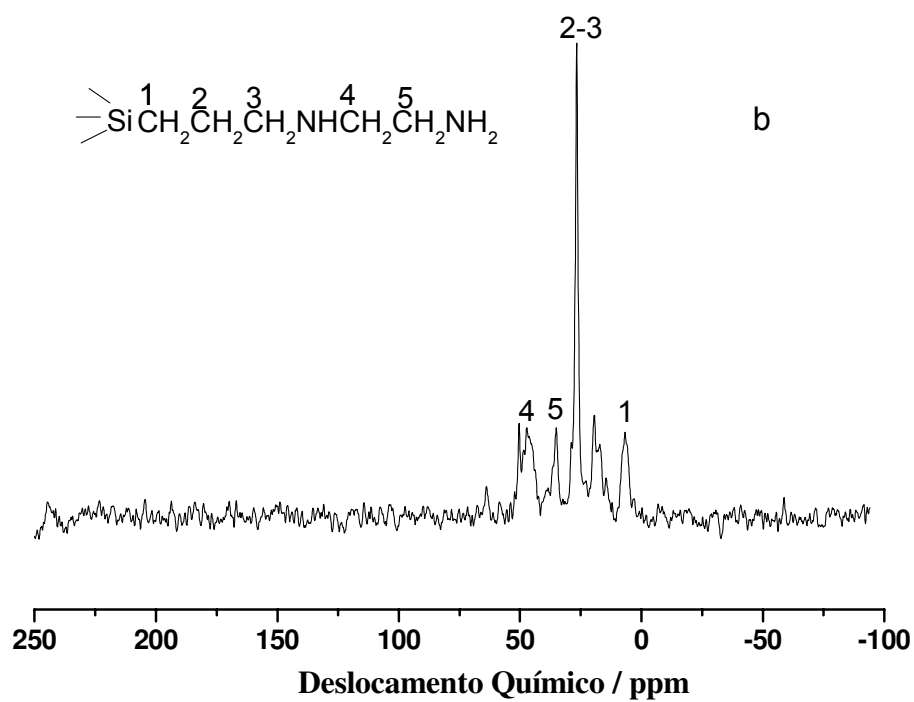


Figura 29. RMN de ^{13}C para Knmc-1N (a).



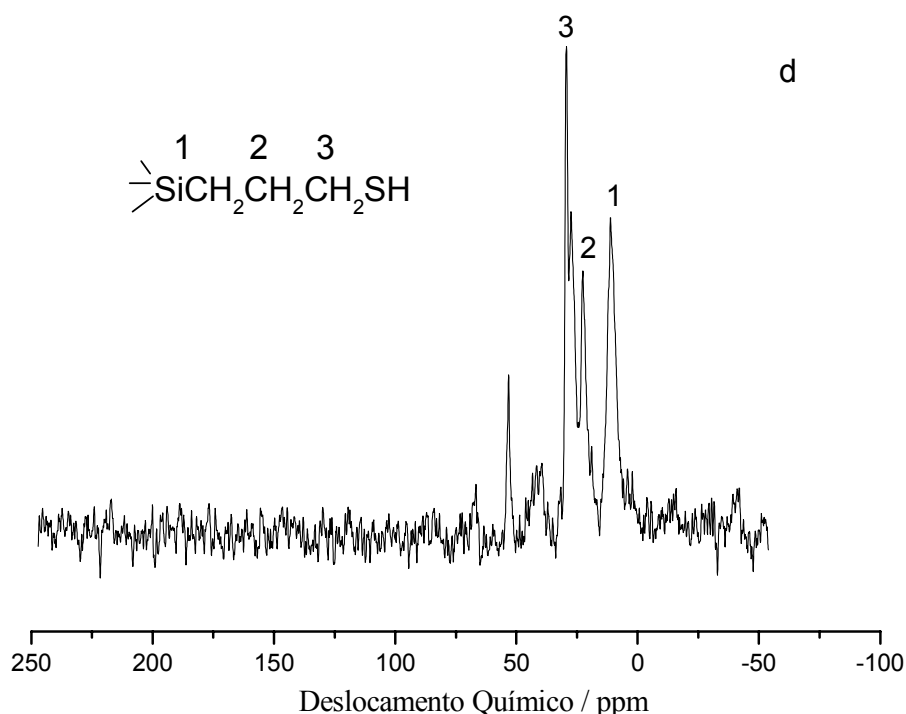


Figura 29. RMN de ^{13}C para Knmc-2N (b), Knmc-3N (c), e Knmc-1S (d).

A Knmc-3N apresenta ainda um sinal Q^2 em -94 ppm. Os espectros de carbono mostram as respectivas atribuições dos picos, confirmando a incorporação dos silanos nas estruturas das matrizes. O espectro para a Knmc-1N apresenta todas as atribuições dos picos e mostra, também, que todo o surfatante foi removido através da lavagem. A matriz Knmc-2N apresenta todas as atribuições dos picos, mas também mostra um sinal em 18 ppm referente a resíduo de álcool etílico do processo de lavagem. Considera-se que todo surfatante foi removido da matriz Knmc-3N, conforme mostrado pela Figura 29 (c). A matriz Knmc-1S apresenta picos acima de 42 ppm referentes a resíduos de surfatante, indicando que nem todo ele foi removido no processo de lavagem.

Uma observação importante a ser relatada é que todas as matrizes intercaladas com o surfatante CTAB foram submetidas a um processo de lavagem com solução ácida/alcoólica (1:1), por períodos controlados de tempo. Entretanto,

os espectros de ressonância de carbono, principalmente, mostraram que, para algumas matrizes nem todo surfatante foi removido. Apesar disso, considera-se que este resíduo não interfere nas aplicações dos compostos organofuncionalizados.

4.5 – Análise térmica

De acordo com as recomendações da ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), análise térmica é um grupo de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é programada em uma específica atmosfera. O programa deve envolver aquecimento ou resfriamento em uma taxa fixa de variação de temperatura [15]. A variação de massa ou porcentagem da mesma em função do tempo é denominada curva de decomposição térmica [90].

4.5.1 – Compostos de magadeíta

Em geral, as curvas da decomposição térmica mostram diminuições de massa sem clara definição das temperaturas inicial e final dos processos. Assim, toda interpretação dos dados das análises térmicas é feita com base nas curvas das suas respectivas derivadas, as quais possibilitam detectar, exatamente, as temperaturas iniciais e finais de cada evento. As curvas e derivadas dos compostos de magadeíta são mostradas nas Figuras 30 e 31.

A curva termogravimétrica derivada para a Namag, mostrada na Figura 30 (c), apresenta a ocorrência de dois estágios de perda de massa, referentes à saída de moléculas de água do polímero inorgânico. O primeiro estágio de degradação ocorre da temperatura ambiente até 371 K, conforme é mostrado na curva da derivada, e corresponde à perda de 13 % de água sorvida nos poros da mesma. O segundo estágio ocorre de 371 a 450 K e corresponde a 8 % de perda de água, que deve ocupar posições distintas da primeira no retículo cristalino.

A curva termogravimétrica derivada da magadeíta ácida, mostrada na Figura 30 (d) apresenta um estágio de perda de massa pouco significativo, similar à última etapa de decomposição da magadeíta, mostrado na Figura 30 (c). Este estágio ocorre na faixa de temperatura de 550 a 730 K, e corresponde à perda de 2% referente à água de cristalização [15].

As curvas termogravimétricas Namag e Mag-1S apresentam perda de massa contínua, sem estágios bem definidos, conforme mostra a Figura 31 A (a,b). Porém, as curvas derivadas evidenciam as perdas de massa. Assim, a curva para Mag-1S, mostrada na Figura 31(d), apresentou dois estágios de perda de massa da temperatura ambiente à 438 K referentes à água sorvida nos poros e de resíduo de etanol do processo de lavagem. Um terceiro evento, que ocorre entre 438 e 708 K, é referente à perda da fração orgânica, devido ao ancoramento da cadeia pendente e outro evento que ocorre de 708 a uma temperatura acima de 1000 K, conforme observado pela curva da derivada, refere-se à condensação dos grupos silanóis [38].

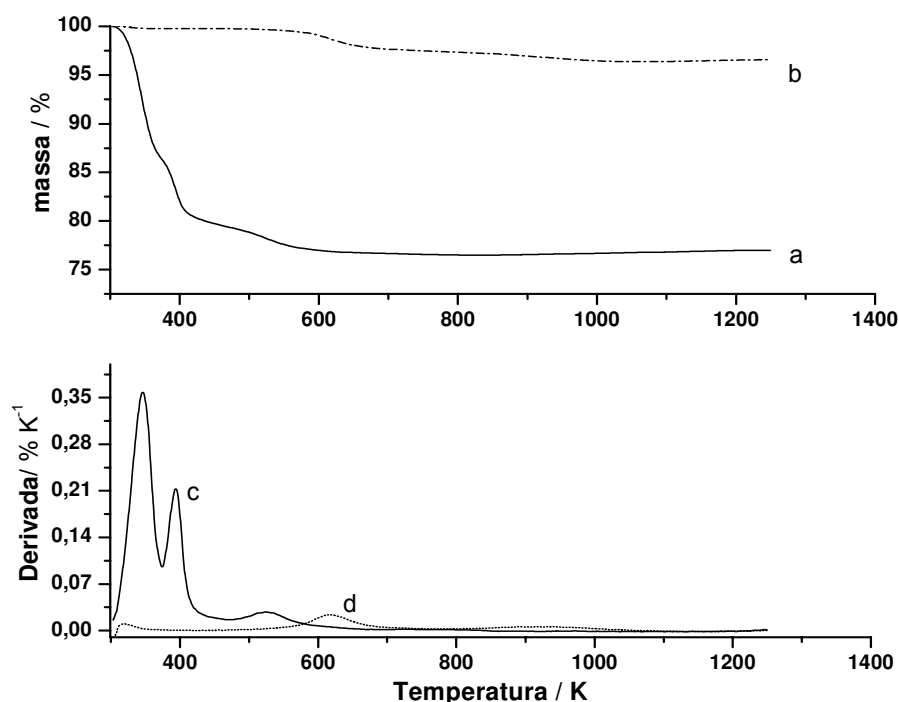


Figura 30. Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) da Namag (a, c), e da Hmag (b, d).

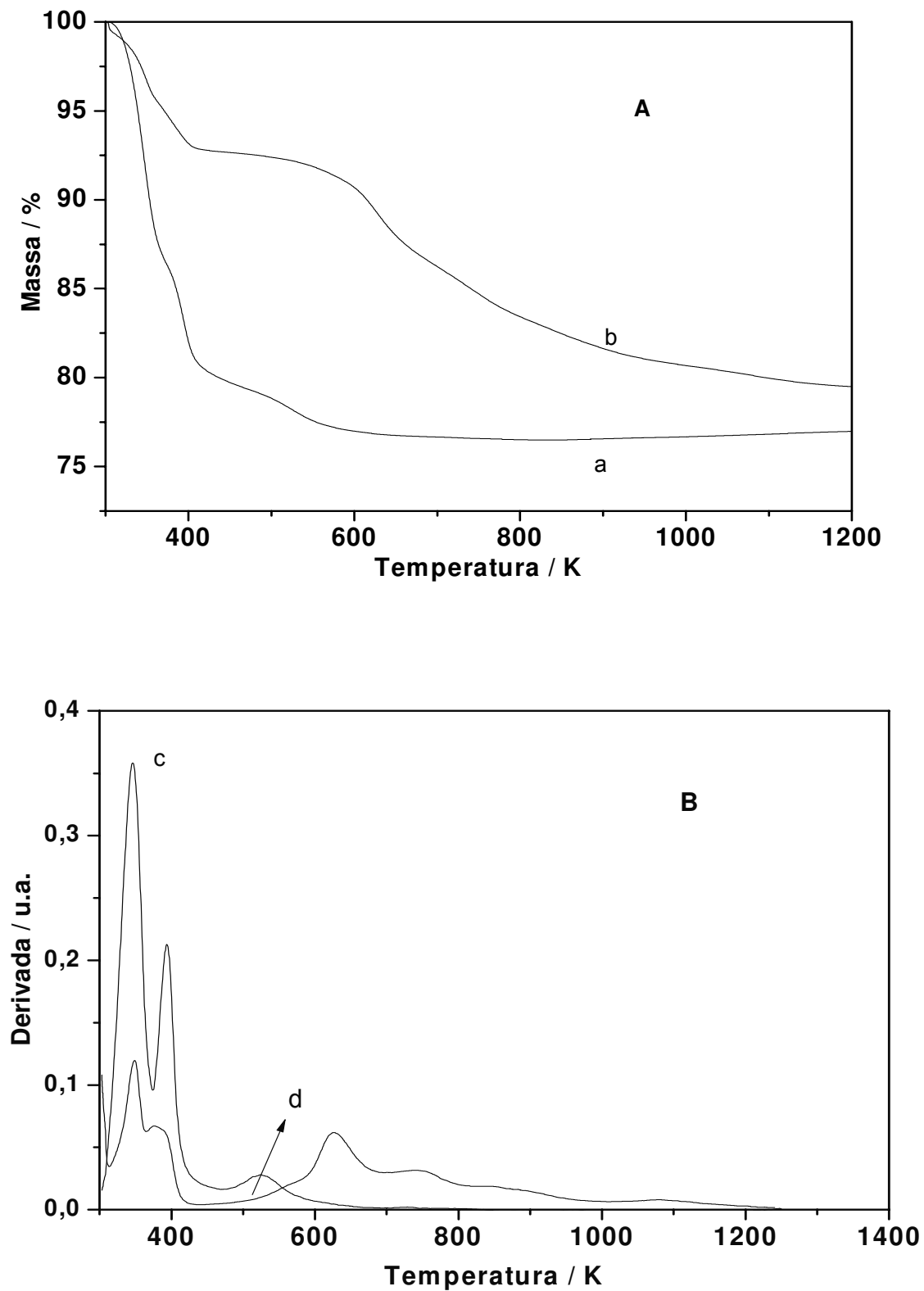


Figura 31. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) da Namag (a, c) e Mag-1S (b, d).

É importante salientar que o material modificado quimicamente apresentou quatro estágios de perda de massa, os quais ocorreram em temperaturas mais elevadas em relação ao precursor. Isto sugere a maior estabilidade da Mag-1S, apesar da pouca quantidade de agente sililante imobilizada, como demonstrado pelo difratograma de raios X e análise elementar.

4.5.2 – Compostos de kaneíta

As curvas termogravimétricas e derivadas da kaneíta sódica e dos seus compostos ácidos e intercalados com o surfatante CTAB, os quais foram imobilizados com os agentes sililantes 1N, 2N e 3N podem ser visualizadas nas Figuras 32 a 34.

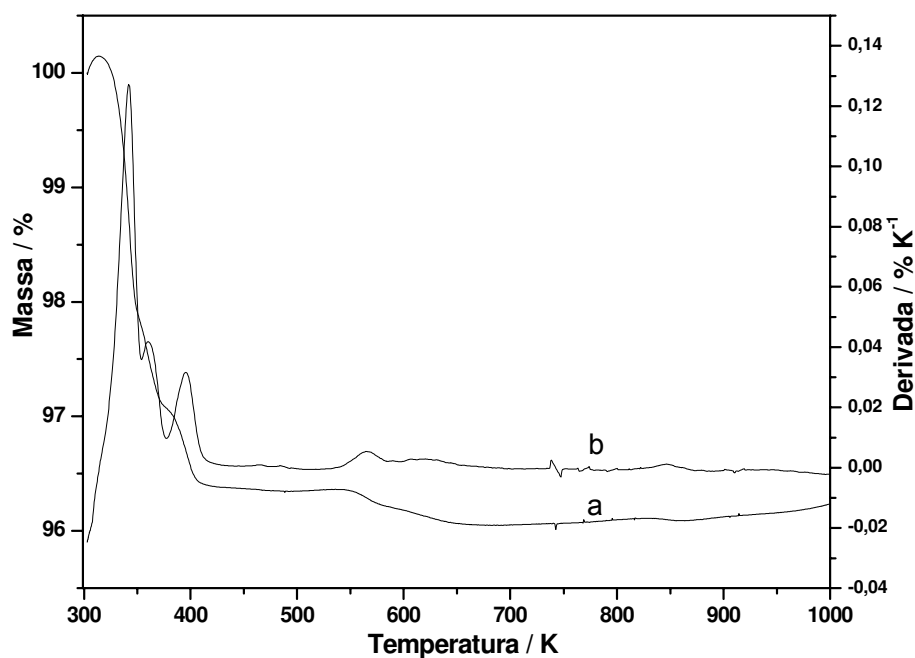


Figura 32. Curvas termogravimétricas (a) e derivada (b) da Na-kaneíta.

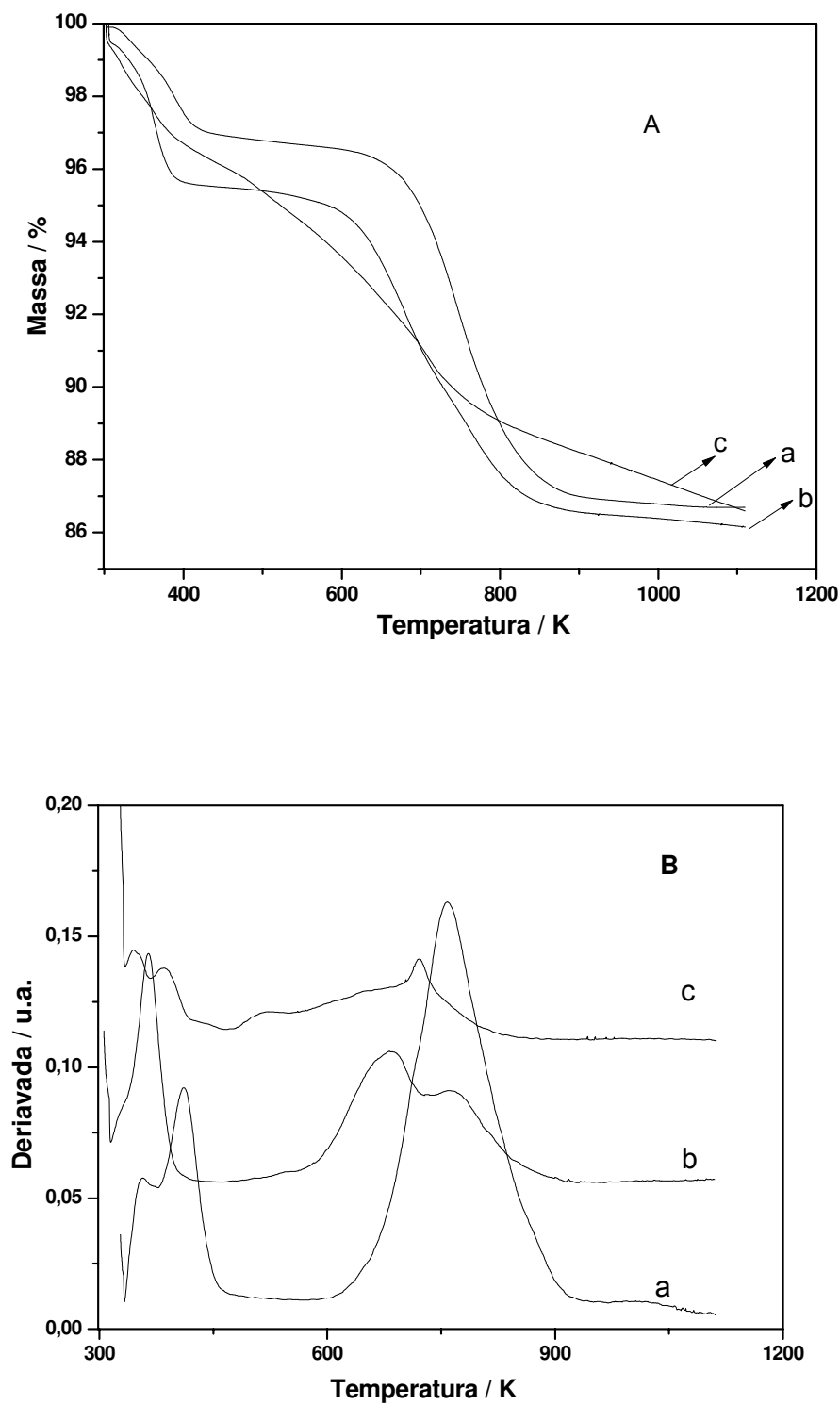


Figura 33. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das matrizes: HKni-1N (a), HKni-2N (b) e HKni-3N (c).

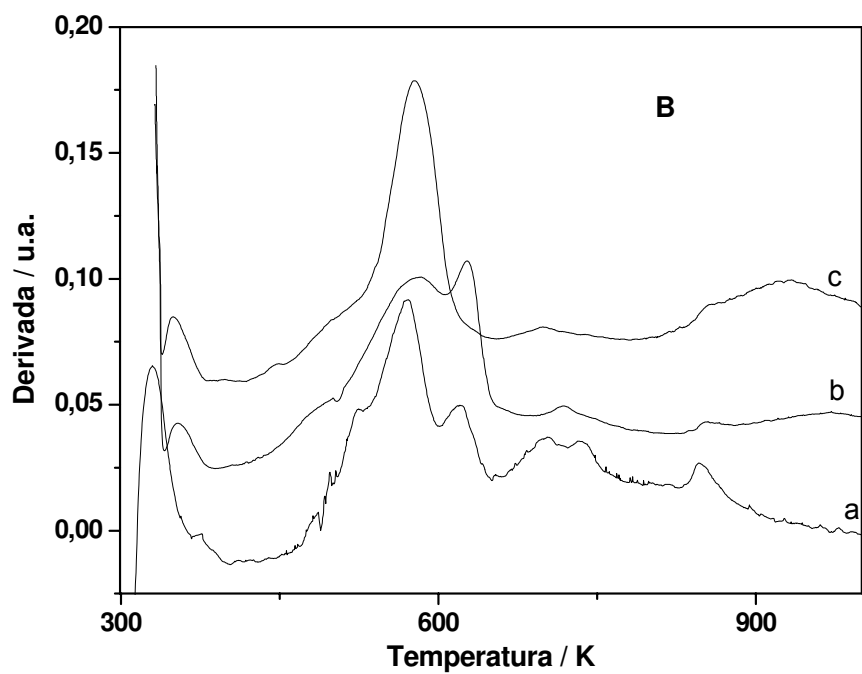
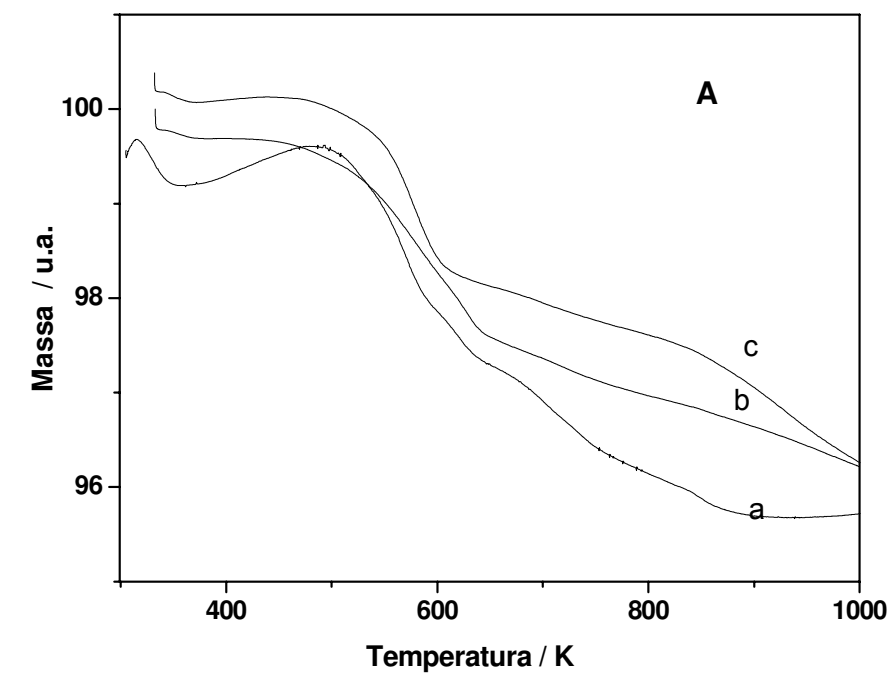


Figura 34. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das matrizes: Knic-1N (a), Knic-2N (b), e Knic-3N (c).

As curvas termogravimétricas da kaneíta sódica, visualizadas na Figura 32, mostram três estágios de perda de massa, referentes à saída de água de diferentes localizações no retículo cristalino, tais como água inicialmente ligada à matriz inorgânica, água fisicamente sorvida nos poros e água de cristalização. Esses eventos podem ser claramente detectados através da curva da derivada, mostrada na Figura 32 (b), e ocorrem da temperatura ambiente à 352 K, de 352 à 377 K e de 377 a 441 K, respectivamente. As curvas termogravimétricas da kaneíta sódica apresentam perfis semelhantes à curva da magadeíta, observada nas Figuras 30 (a,c).

As curvas organofuncionalizadas das matrizes ácidas de kaneíta, observadas na Figura 33, apresentam perfis semelhantes entre elas, mostrando três eventos de perda de massa. Para HKni-1N, o primeiro evento corresponde à perda de 2 % de água fisicamente sorvida nos poros da matriz, o qual ocorre da temperatura ambiente até 352 K. O segundo evento corresponde à perda de 3 % da fração orgânica decorrente do agente sililante imobilizado, o qual ocorre de 352 a 520 K. O terceiro evento se deve novamente à saída do agente sililante e à condensação dos grupos silanóis, correspondendo à 12 %, cujo evento ocorre de 520 à 1105 K. Os perfis das curvas para HKni-2N e HKni-3N se assemelham ainda mais, apresentando temperaturas próximas das etapas de decomposição, nas quais a primeira etapa ocorre até 436 K e corresponde a 5 % de eliminação de água fisicamente sorvida, bem como à saída de resíduos de álcool etílico usado na lavagem. A segunda etapa ocorre de 436 até 720 K e corresponde à perda de 6 % da fração orgânica. A terceira etapa ocorre de 720 K até uma temperatura acima de 1000 K e corresponde à saída da fração orgânica devido ao agente sililante que está mais fortemente ligado e à condensação dos grupos silanóis [16].

Acredita-se que as matrizes HKni-2N e HKni-3N tenham apresentado uma maior porcentagem relativa de perda da fração orgânica em relação à HKni-1N, em virtude, apenas, de serem mais volumosas. Esta última, por sua vez, apresentou maior quantidade de grupos orgânicos imobilizados ($2,23 \text{ mmol g}^{-1}$), determinados por análise elementar, onde ocorre maior porcentagem na condensação dos grupos silanóis.

Os perfis das curvas para as matrizes de ctakni também foram semelhantes, nos quais, em geral, três eventos de perda de massa eram observados. De forma análoga, os eventos correspondem à saída de água fisicamente sorvida nos poros das matrizes, que ocorre da temperatura ambiente até 406 K, à perda da fração orgânica, que ocorre de 406 a 660 K, e à condensação dos grupos silanóis, a qual ocorre de 700 K até temperaturas acima de 1000 K. Nestes casos, deve-se salientar que a segunda etapa, correspondente à perda da fração orgânica decorrente da molécula do agente sililante imobilizada ocorre juntamente com a saída de resíduos do surfatante CTAB previamente intercalado.

4.5.3 – Compostos de kanemita

As curvas e derivadas dos compostos de kanemita são mostradas nas Figuras 35 e 36.

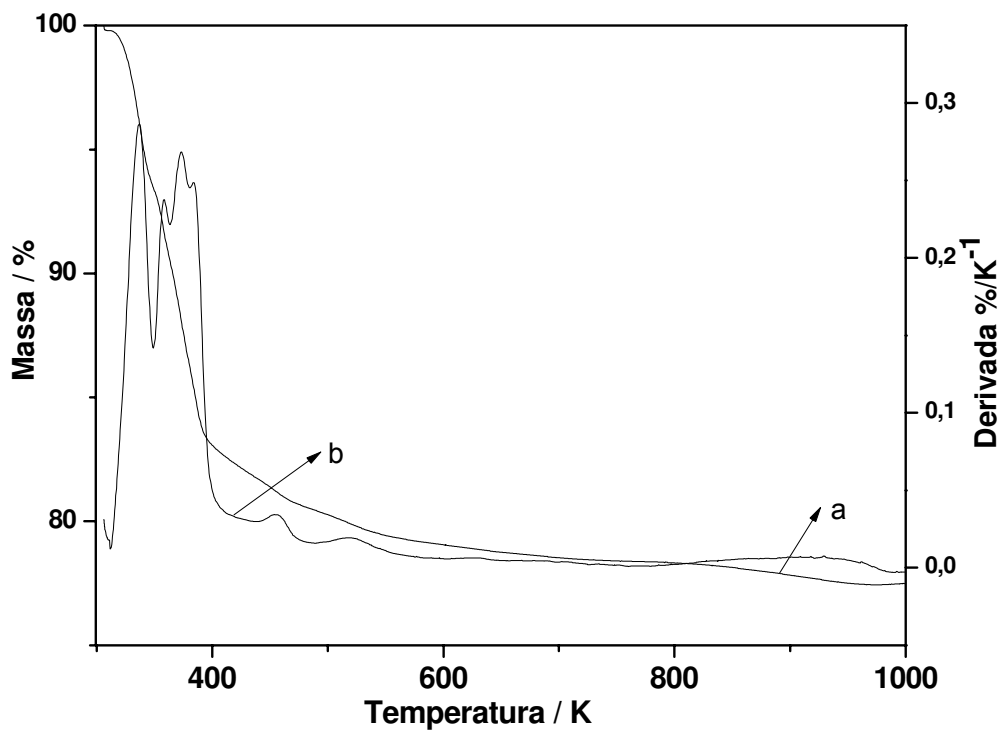


Figura 35. Curvas termogravimétricas e derivadas da Na-Knm (a, b).

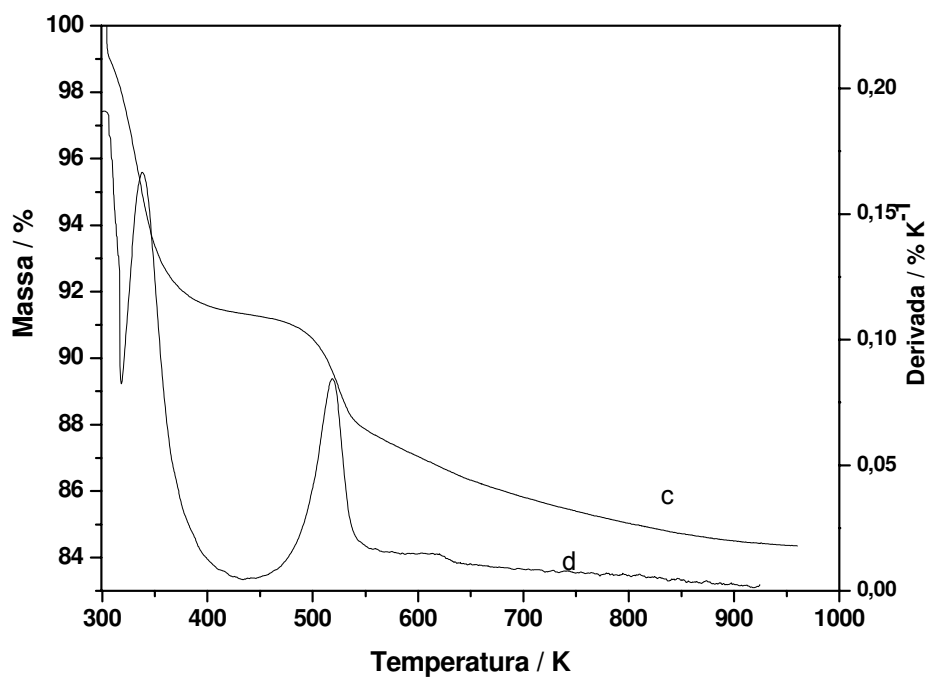


Figura 35. Curvas termogravimétricas e derivadas da HKNm (c, d).

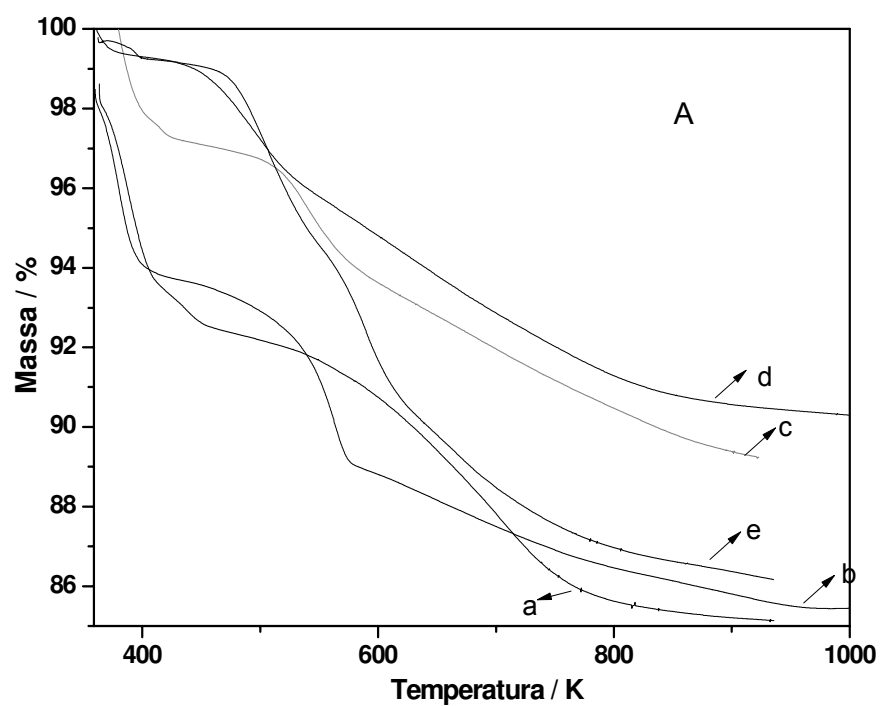


Figura 36 (A). Curvas termogravimétricas da HKNm-1N (a), Knmc-1N (b), Knmc-2N (c), Knmc-3N (d), e Knmc-1S (e).

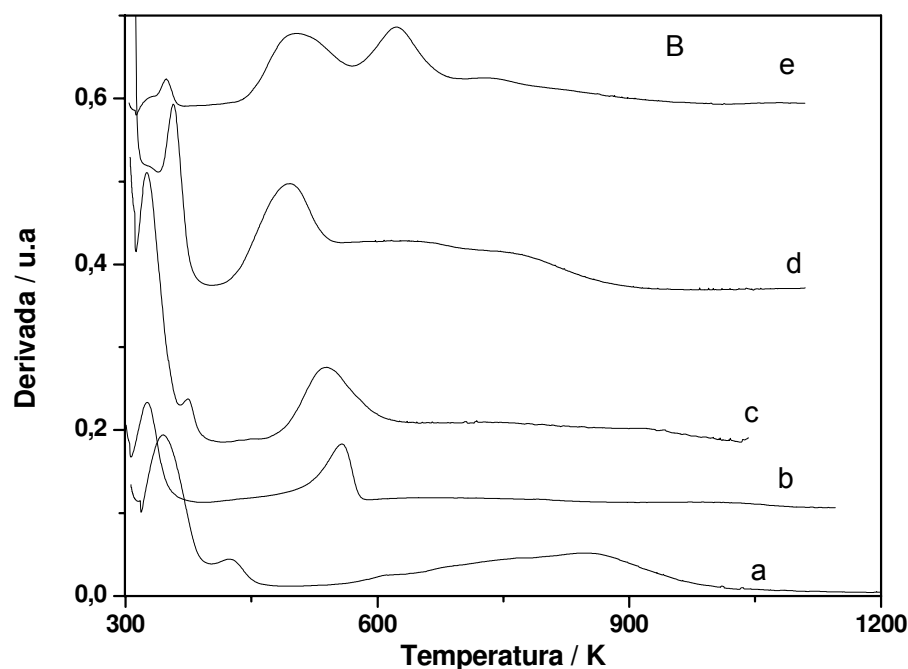


Figura 36 (B). Derivadas da HKnm-1N (a), Knmc-1N (b), Knmc-2N (c), Knmc-3N (d), e Knmc -1S (e).

Os perfis das curvas da kanemita sódica, mostrada na Figura 35 (a,b) é similar ao perfil da kaneíta, mostrado na Figura 32, apresentando em geral, três estágios de degradação referentes à saída de água de diferentes localizações no retículo cristalino [15]. O primeiro estágio ocorre da temperatura ambiente até 350 K e corresponde à 7 % de perda. O segundo e terceiro estágios ocorrem de 350 a 365 K e de 365 até 556 K, respectivamente, perfazendo 3 e 4 % de perda de massa, respectivamente.

A matriz ácida de kanemita, disposta na Figura 35 (c,d), apresenta dois estágios bem definidos de perda de massa, os quais correspondem a 5 % cada e ocorrem da temperatura ambiente até 435 K, e de 435 a 657 K, respectivamente. Acredita-se que devido ao processo de calcinação durante a síntese da kanemita muitos dos seus componentes já tenham sido perdidos pela queima.

A HKnm-1N, mostrada na Figura 36 A (a) apresenta três estágios bem definidos de perda de massa, correspondentes à saída de água sorvida nos poros, da temperatura ambiente até 380 K, à perda da fração orgânica, a qual ocorre de

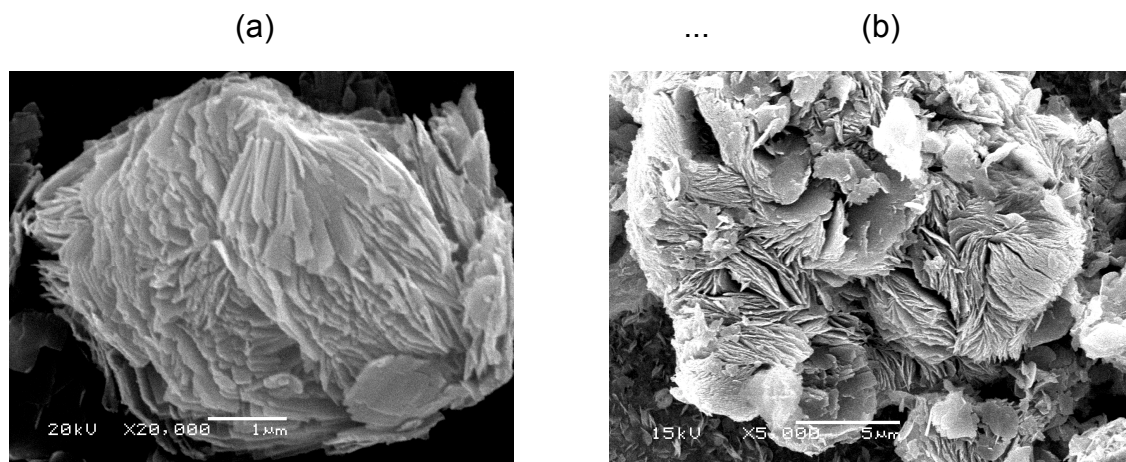
380 a 481K, e à condensação dos grupos silanóis, que ocorre de 481 até 1100 K, conforme mostra a curva da derivada na Figura 36 B (a).

Os perfis das curvas para as matrizes de ctaknm, Figuras 36 (b-e), mostraram-se semelhantes aos da ctakni, visualizados na Figura 34, nos quais, em geral, eram observados três eventos de perda de massa correspondentes à saída de água sorvida nos poros dos materiais, à perda da fração orgânica decorrente da molécula do agente sililante imobilizado, do resíduo de surfatante e do etanol de lavagem e um terceiro evento devido à condensação dos grupos silanóis da superfície, como evidenciam as curvas derivadas.

Nota-se através das curvas termogravimétricas que, em geral, as matrizes sódicas e modificadas apresentaram o mesmo comportamento, mostrando perfis semelhantes das curvas. No entanto, as matrizes modificadas tiveram suas perdas de massa ocorrendo em temperaturas mais elevadas, indicando maior estabilidade em relação às matrizes precursoras.

4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar a morfologia dos sólidos e visualizar o tamanho médio das partículas [15], como apresentado nas imagens dos compostos. As matrizes nas formas sódica e ácida de magadeíta, kanefita e kanemita estão dispostas na Figura 37.



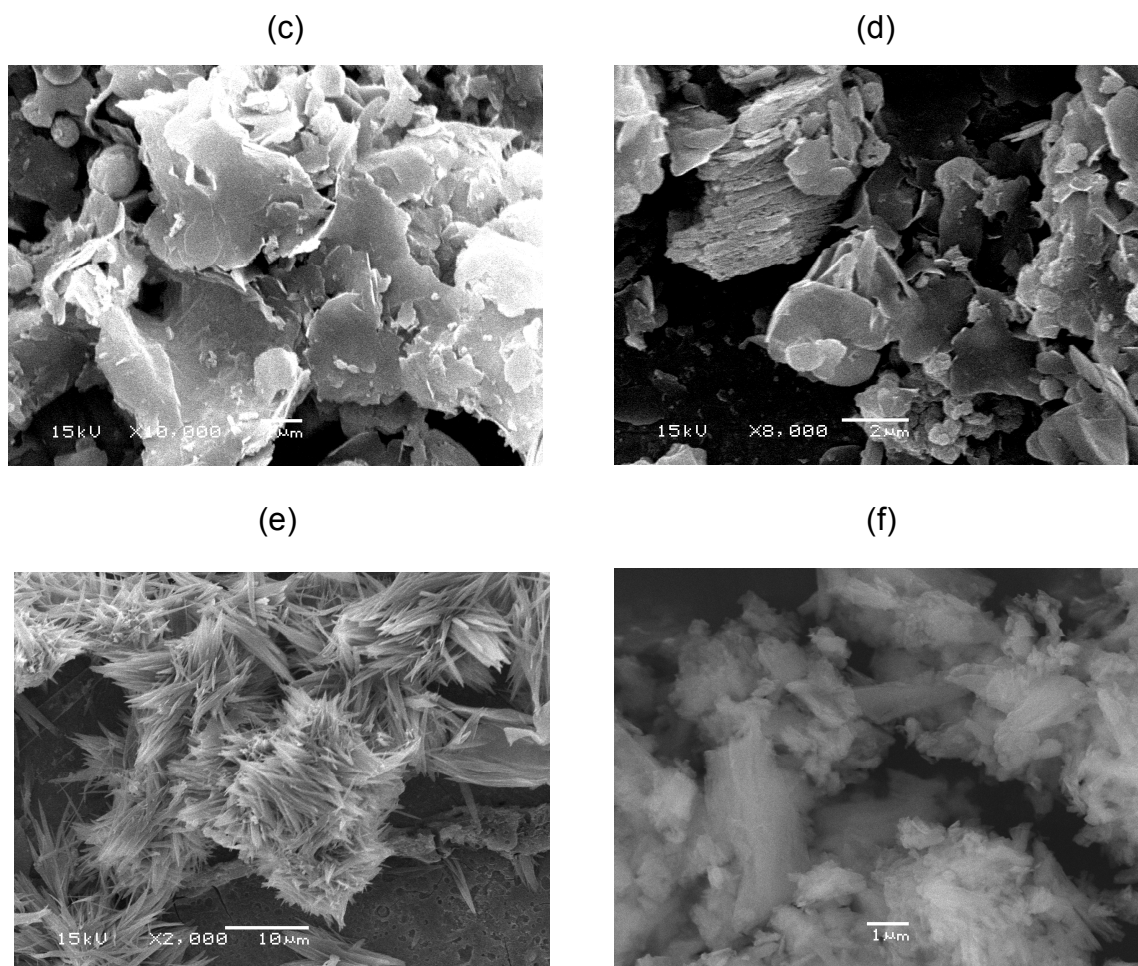


Figura 37: Fotomicrografia eletrônica de varredura para magadeíta (a), H-magadeíta (b), kaneíta (c), H- kaneíta (d), Kanemita (e), e H-Kanemita (f), com aumento de 1000 a 20000 vezes.

Através destas imagens, pode-se observar que as matrizes na forma sódica, Figura 37 (a), (c) e (e), apresentam morfologias semelhantes dos sólidos. Todos os compostos mostram certa regularidade, com partículas em forma de folhas, levando à aparência típica de material lamelar.

A troca do íon sódio pelo próton provoca certa esfoliação, mas as matrizes continuam densas [20], com exceção feita para a kanemita. Tais observações podem ser comparadas com aquelas obtidas pelas difrações de raios X, nas quais magadeíta e kaneíta apresentaram maiores valores de distância basal, indicando com isso maior rigidez em detrimento da kanemita, a qual apresentou um pequeno

valor de $d_{(001)}$, possibilitando assim, que qualquer alteração feita na sua forma sódica já provoque uma mudança estrutural. As informações obtidas com a interpretação das imagens da microscopia eletrônica de varredura reforçaram a discussão feita através dos resultados de difração de raios X.

4.6.1 – Matrizes organofuncionalizadas na forma sódica de magadeíta e ácida de kaneíta e kanemita

As matrizes organofuncionalizadas de magadeíta, kaneíta e kanemita estão dispostas nas Figuras 38.

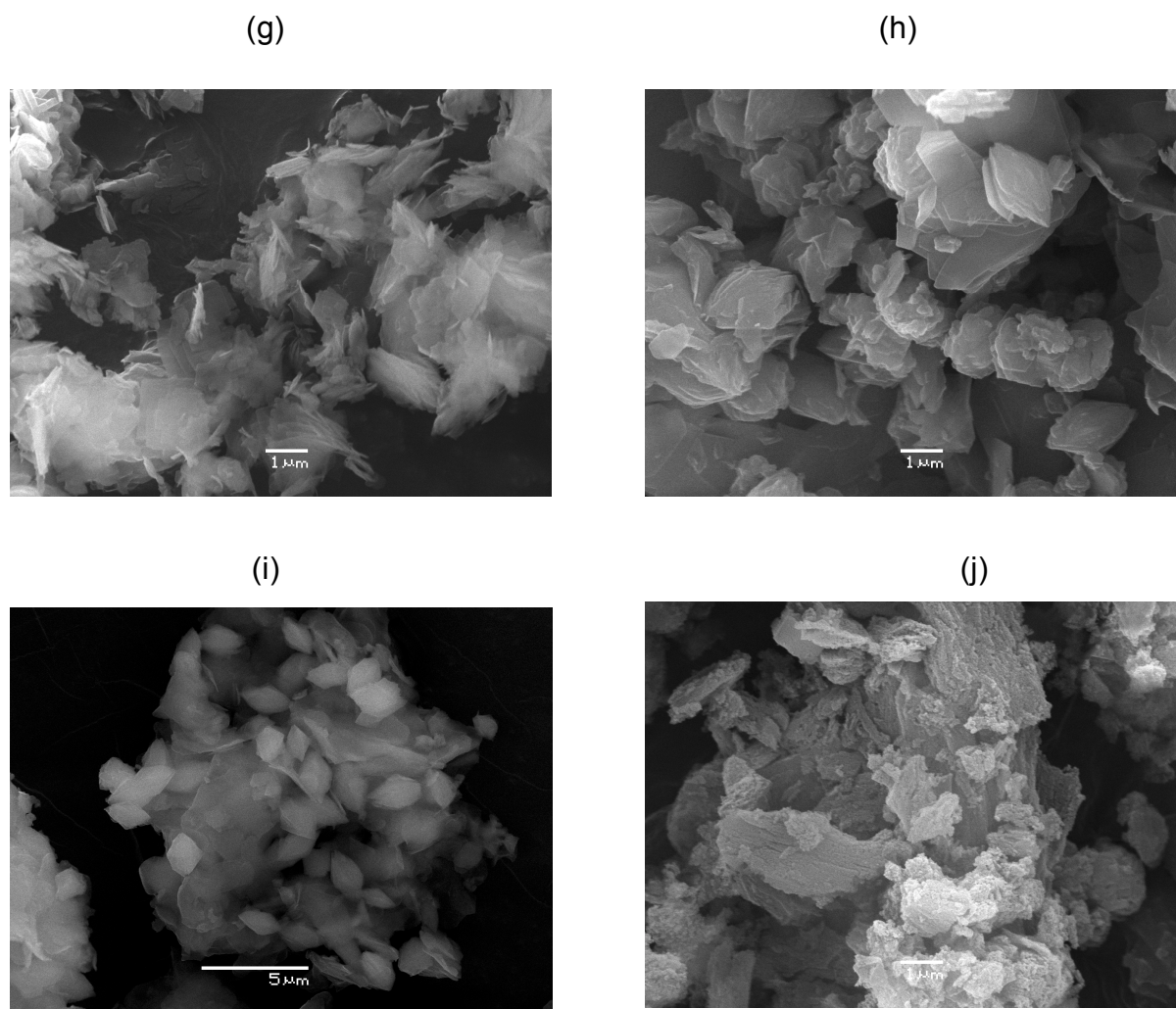
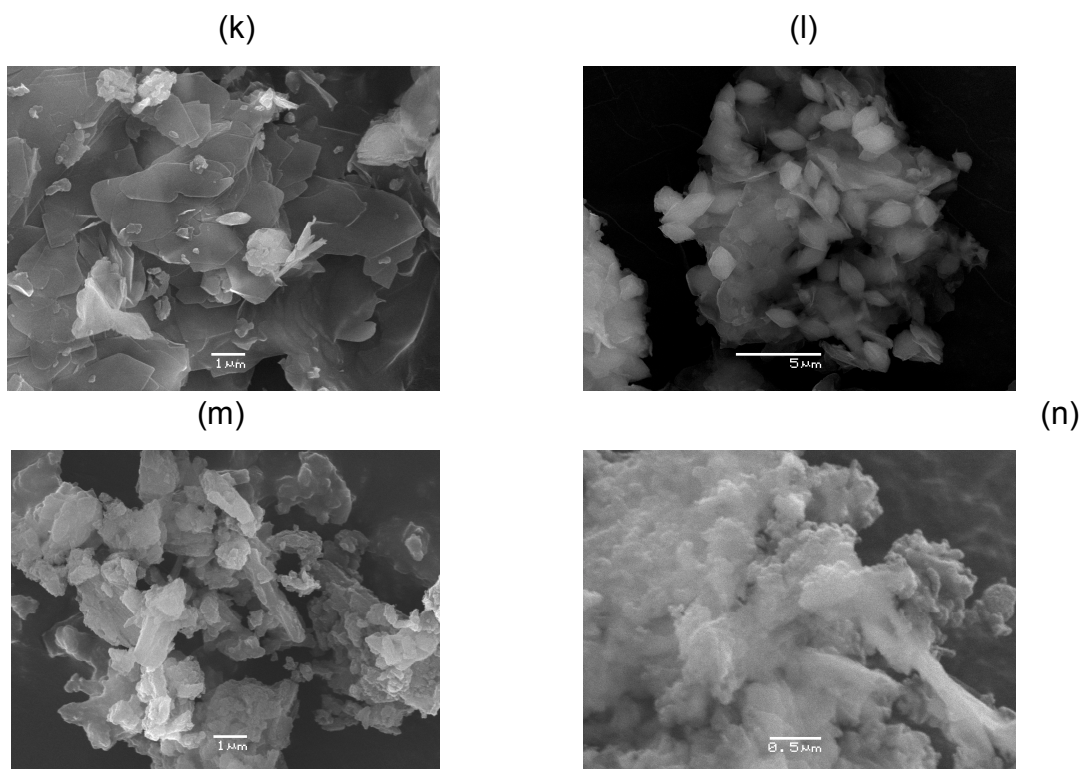


Figura 38. Fotomicrografia eletrônica de varredura para Mag-1S (g), HKni-2N (h), HKni-3N (i), HKnm-1N (j), com aumento de 1000 a 20.000 vezes.

A Figura 38 (g) mostra que após a organofuncionalização da Namag houve certa modificação estrutural, uma vez que a imagem ilustra a possível separação das folhas. Porém, sugere que a morfologia lamelar continua mantida, de acordo com a preservação do formato. As informações retiradas da interpretação das imagens da microscopia são concordantes com aquelas das análises de difração de raios X. As matrizes ácidas de kaneíta modificada, visualizadas nas Figuras 38 (h,i), mostraram a presença de agregados de partículas esféricas, sugerindo a ocorrência da organofuncionalização [20,22]. Por sua vez, a matriz ácida de kanemita modificada, mostrada na Figura 38 (j), também denota agregados de partículas esféricas, bem como evidências de uma matriz esfoliada, mostrando modificação na sua textura.

4.6.2 – Matrizes híbridas de kaneíta e kanemita obtidas a partir da forma intercalada com o surfatante CTAB

As microscopias das matrizes organofuncionalizadas de kaneíta e kanemita previamente intercaladas com o surfatante CTAB estão ilustradas na Figura 39.



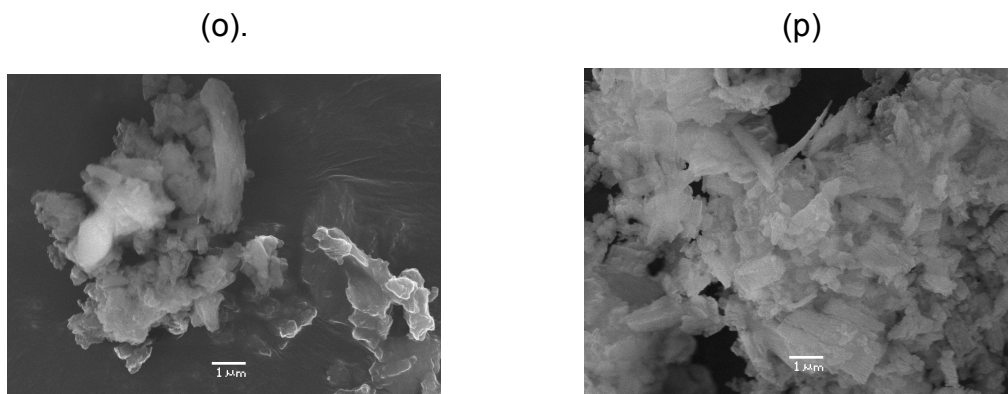


Figura 39. Fotomicrografia eletrônica de varredura para *Knic-1N* (k), *Knic-3N* (l), *knmc-1N* (m), *Knmc-2N* (n), *Knmc-3N* (o) e *Knmc-1S* (p), com aumento de 1000 a 20.000 vezes.

As matrizes de kaneíta organofuncionalizadas, previamente intercaladas, ilustradas na Figura 39 (k,l), mostram uma menor modificação morfológica, apresentando superfícies lisas, e bem definidas, sugerindo maior rigidez estrutural [92]. Todas as matrizes modificadas, previamente intercaladas, de kanemita, ilustradas na Figura 39 (m-p) apresentaram grande mudança morfológica, com aspecto de superfícies esfoliadas, com interpretações que reforçam, mais uma vez os resultados obtidos por raios X.

Dessa forma, a interpretação em conjunto das técnicas de caracterização, principalmente por difração de raios X e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C permitiu afirmar a ocorrência das modificações nas matrizes. As demais técnicas de caracterização possibilitaram a complementação dessas informações.

4.7 – Sorção a partir de solução aquosa

A funcionalização das matrizes no processo de sorção de cátions pode ser explicada pela necessidade de se obter uma condição mais adequada à reação dos mesmos com a superfície quimicamente modificada. Os cátions estão sujeitos

a interações ácido-base de Lewis com os centros ativos das cadeias pendentes ligadas covalentemente à estrutura inorgânica [87,93,94].

As isotermas de sorção de chumbo, cádmio e cobre de solução aquosa, pelas matrizes modificadas de magadeíta, kaneíta e kanemita e suas linearizações são mostradas nas Figuras 40 a 42, respectivamente.

Para cada composto lamelar será apresentada a sequência de isotermas e suas respectivas linearizações, como se segue. As demais figuras gráficas estão dispostas no Anexo A.

a - Magadeíta

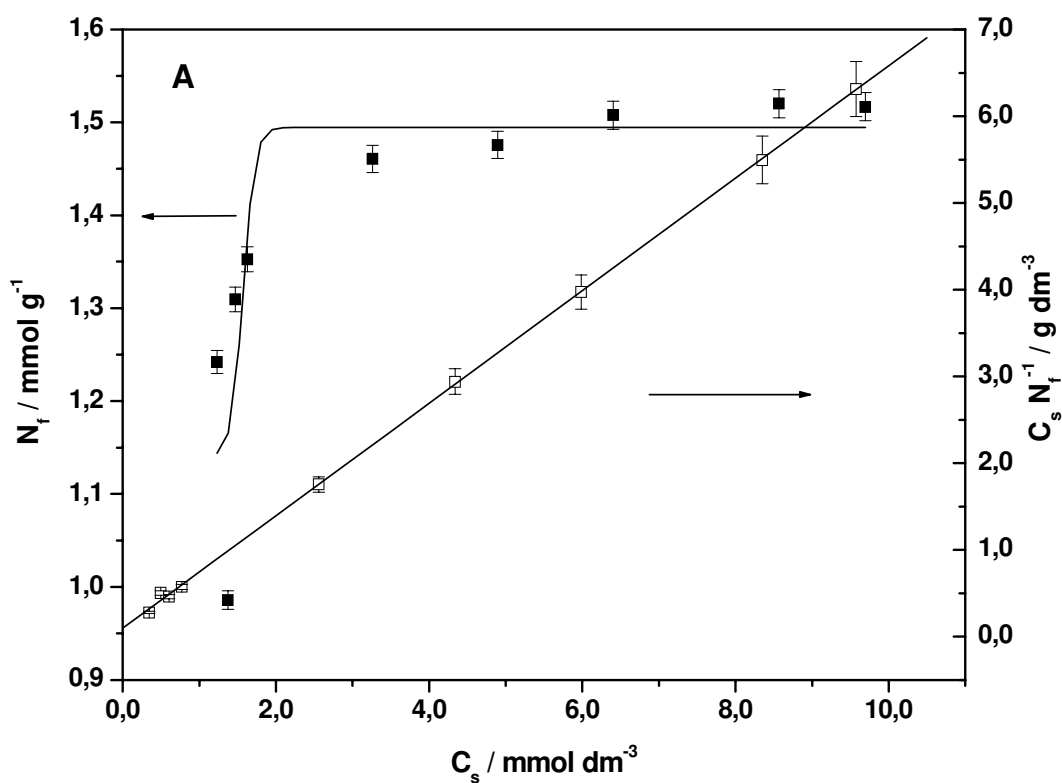


Figura 40. Isoterma de concentração e linearização para sorção de $\text{Pb}^{2+}(\text{A})$ pela Mag-1S de solução aquosa.

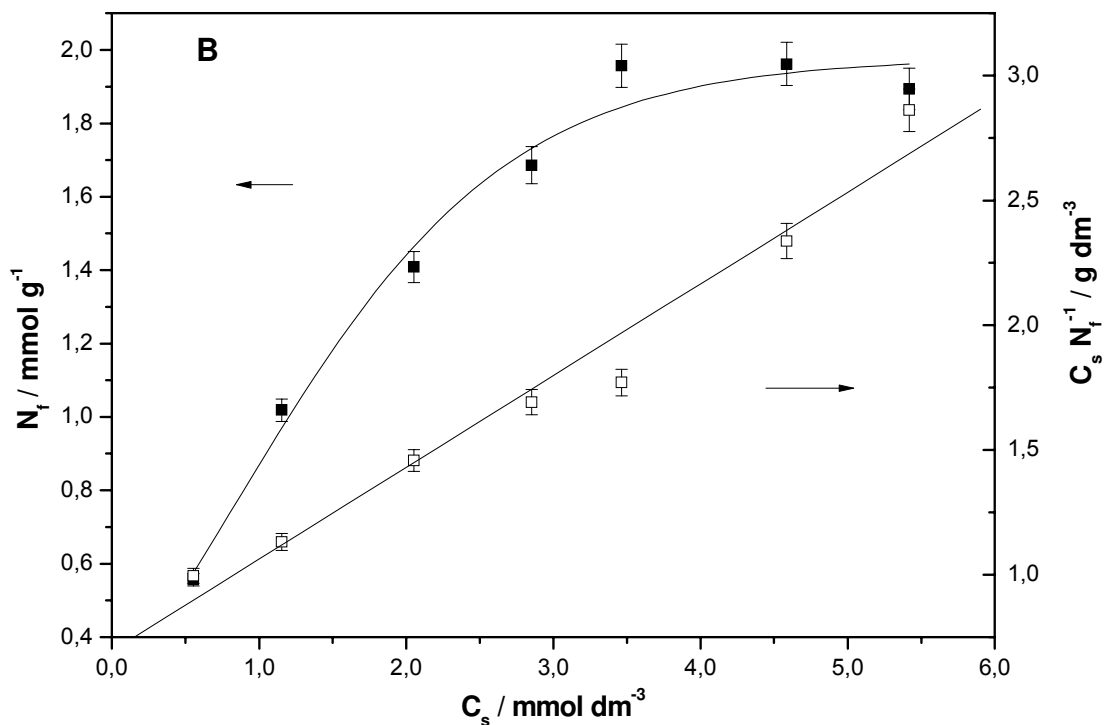


Figura 40. Isoterma de concentração e linearização para sorção de Cd^{2+} (B) pela Mag-1S de solução aquosa.

As matrizes sódicas, quando modificadas quimicamente, podem ser largamente utilizadas em processos de sorção, uma vez que tem aumentada sua reatividade pela incorporação de grupos orgânicos. A sorção de cátions foi estudada apenas para superfícies organofuncionalizadas. Dessa forma, Mag-1S apresentou capacidades de sorção de chumbo e cádmio de 1,54 e 1,85 mmol g^{-1} de material, respectivamente, enquanto as matrizes na forma sódica apresentam capacidade de sorção quase nula [20].

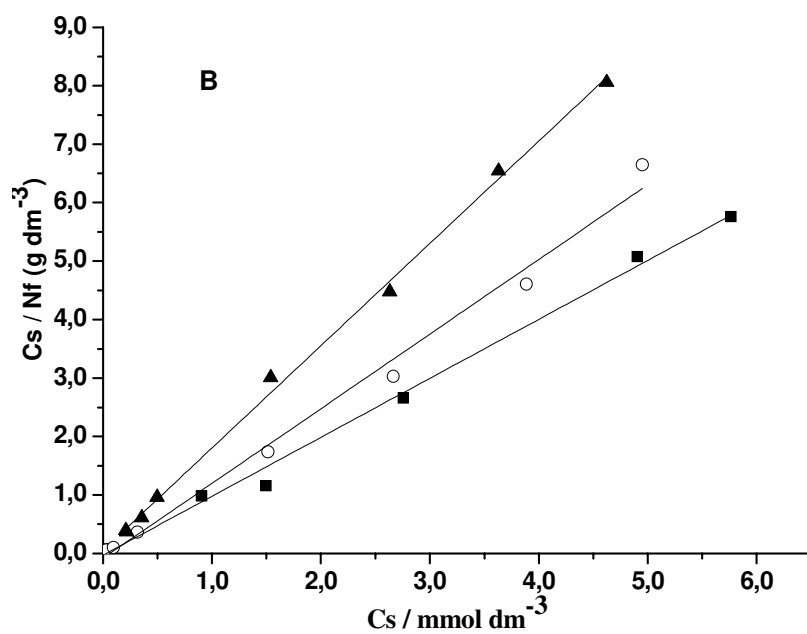
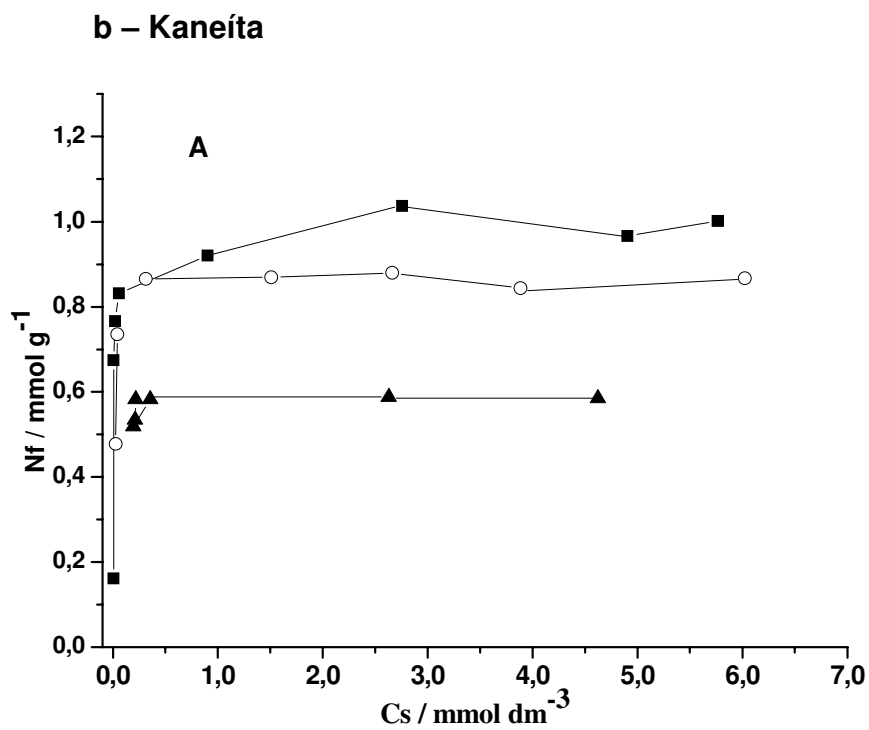


Figura 41. Isoterma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pelas matrizes HKni-1N (A, B)

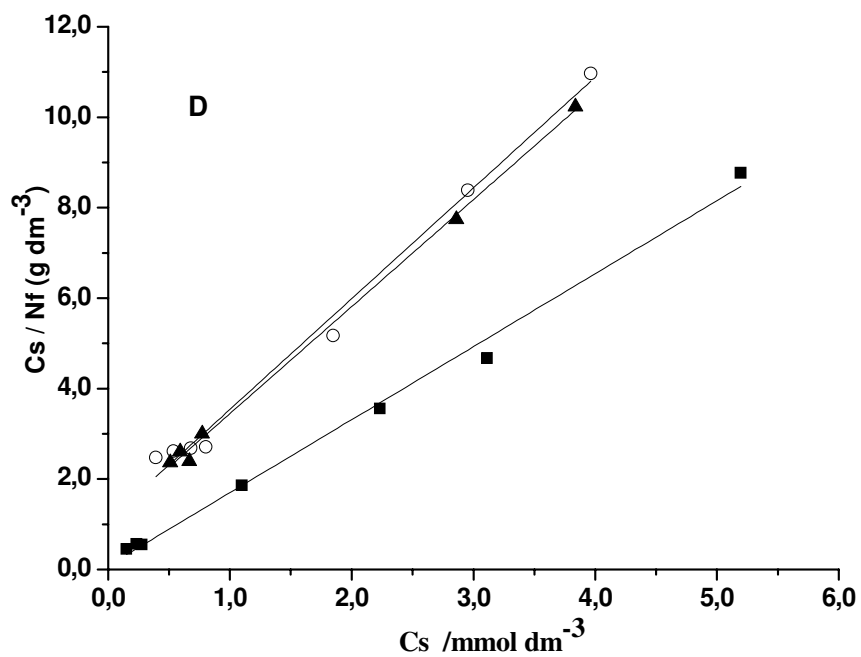
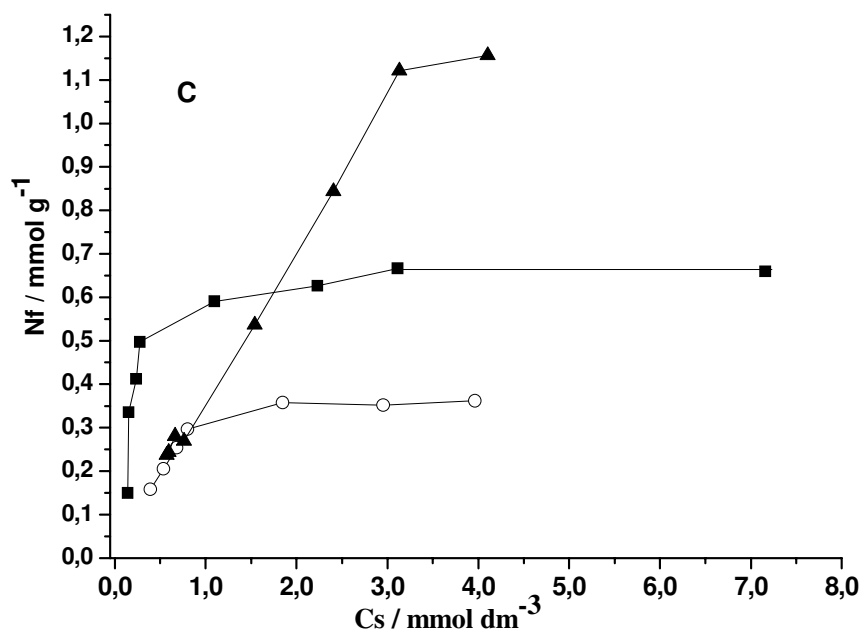


Figura 41. Isotherma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pelas matrizes Knic-2N (C,D).

Em geral, a capacidade de sorção para kaneíta immobilizada com o silano 1N apresentou a seguinte ordem: $Pb > Cd > Cu$, não seguindo a teoria estabelecida por Pearson [95], na qual o centro básico duro (N) apresenta mais afinidade pelo cátion metálico também duro cobre. A kaneíta ácida ou a previamente intercalada com CTAB e immobilizada com os silanos 2N e 3N, apresentou maior capacidade de sorção para o cobre, cátion mais duro, em relação ao chumbo e cádmio, estando de acordo com a teoria de Pearson. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de centros básicos de nitrogênio disponíveis em tais matrizes, evidenciando a interação com o Cu^{2+} .

c - Kanemita

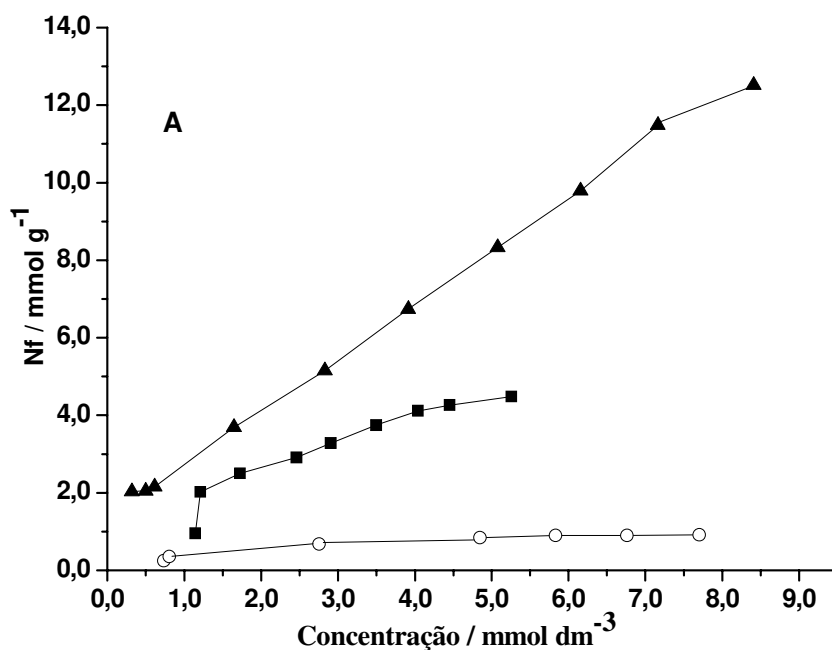


Figura 42. Isoterma de concentração para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pela matriz HKnm-1N (A).

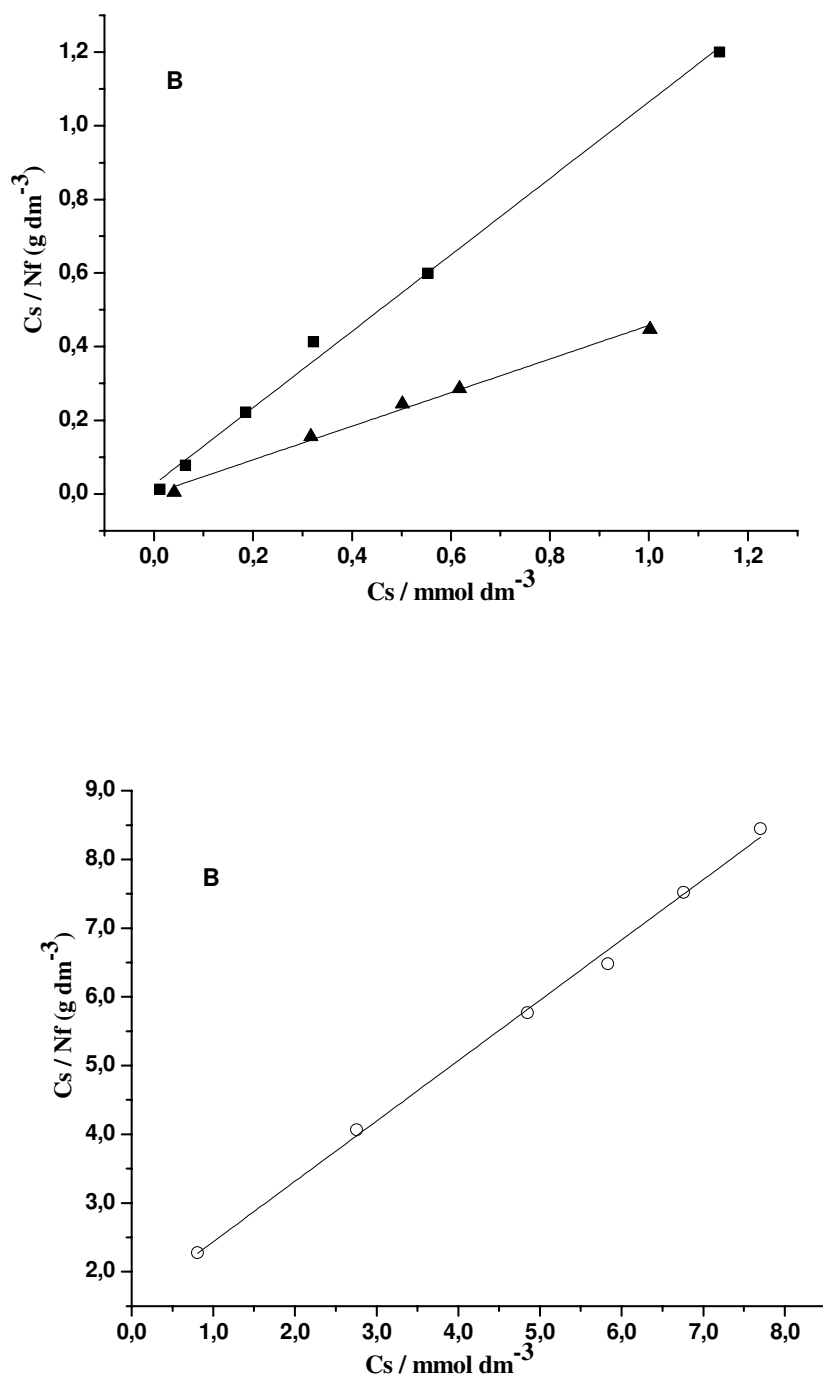


Figura 42. Linearização da sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pela matriz HKnm-1N (B).

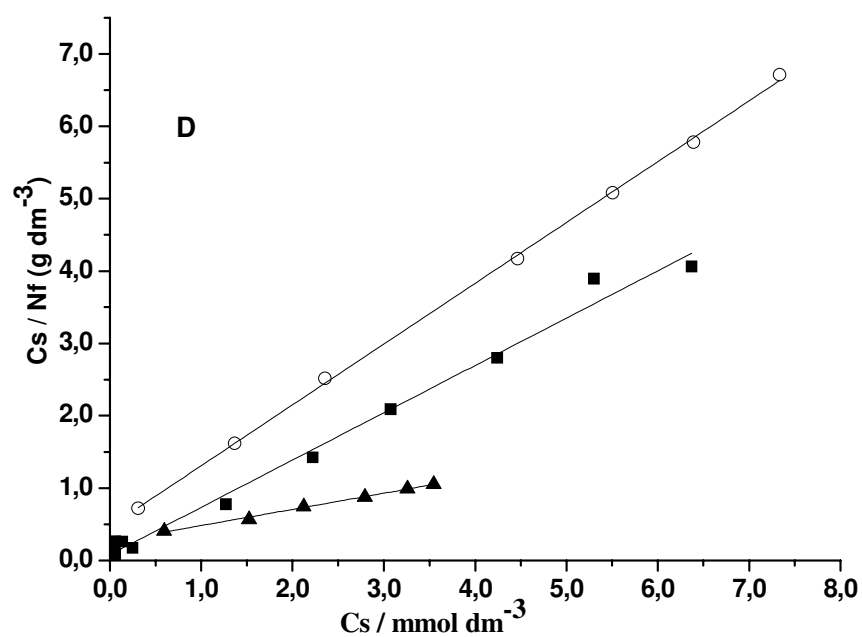
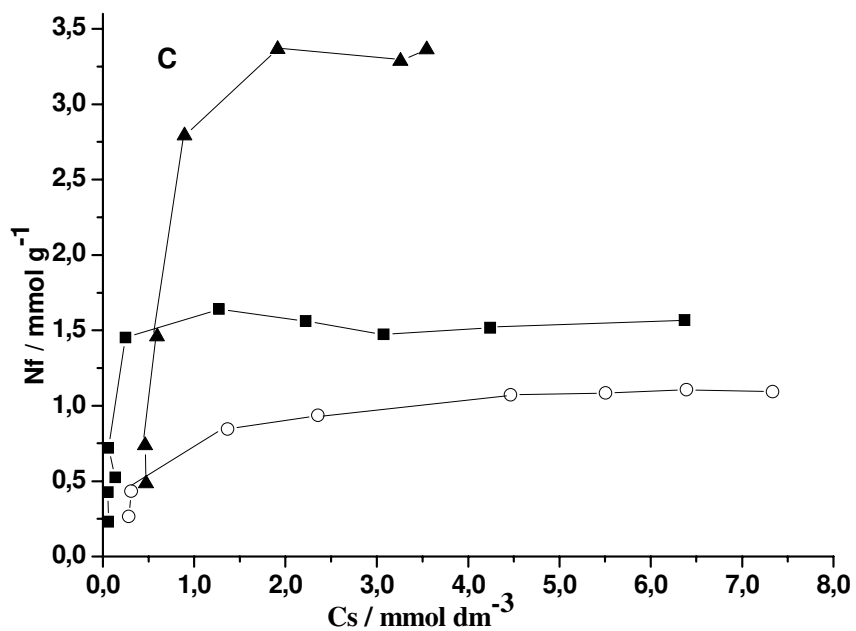


Figura 42. Isotherma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pela matriz Knmc-3N (C, D).

Os compostos de kanemita, em geral, apresentaram mais regularidade, em relação aos demais, uma vez que todas as matrizes seguiram a teoria de Pearson [95], no que se refere à ordem de capacidade máxima de sorção. A kanemita imobilizada com 1N apresentou maior sorção do centro básico duro pelo cátion metálico duro, cobre, na qual HKnm-1N apresentou a seguinte ordem: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$, enquanto que a ordem para Knmc-1N foi: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. A kanemita imobilizada com 2N e 3N apresentaram a mesma ordem de capacidade máxima de sorção: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. A kanemita imobilizada com 1S apresentou maior sorção do centro básico mole, enxofre, pelos cátions mais moles cádmio e chumbo, em detrimento do cobre, levando à ordem para esta matriz: $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu}$.

Talvez essa maior regularidade da matriz de kanemita possa ter relação com a sua mais elevada cristalinidade, obtida com o processo inovador de síntese, o qual interfere diretamente no grau e no tempo da cristalinidade em relação às demais matrizes sódicas lamelares.

Os valores de capacidade máxima de sorção, N^s , de chumbo, cádmio e cobre, obtidos através da construção das isotermas, pelo método de sorção em batelada, bem como a ordem de máxima sorção, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Capacidade máxima de sorção de metais divalentes (M) nos compostos lamelares organofuncionalizados (Org), com sorção máxima (N^s) e sequência de sorção (SS) para interação das matrizes com metais divalentes de solução aquosa.

Org	M	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	SS
Mag-1S	Pb	$1,54 \pm 0,12$	Cd > Pb
Mag-1S	Cd	$1,85 \pm 0,11$	
HKni-1N	Pb	$0,96 \pm 0,02$	Pb > Cd > Cu
	Cd	$0,88 \pm 0,09$	
	Cu	$0,57 \pm 0,03$	
	Pb	$0,76 \pm 0,05$	

HKni-2N	Cd	$0,94 \pm 0,16$	Cu > Cd > Pb
	Cu	$6,58 \pm 0,09$	
HKni-3N	Pb	$0,59 \pm 0,04$	Cu > Cd > Pb
	Cd	$2,28 \pm 0,05$	
	Cu	$9,68 \pm 0,11$	
Knic-1N	Pb	$1,35 \pm 0,14$	Pb > Cd > Cu
	Cd	$0,77 \pm 0,08$	
	Cu	$0,68 \pm 0,10$	
Knic-2N	Pb	$0,59 \pm 0,05$	Cu > Pb > Cd
	Cd	$0,41 \pm 0,18$	
	Cu	$1,31 \pm 0,09$	
Knic-3N	Pb	$0,63 \pm 0,40$	Cu > Pb > Cd
	Cd	$0,24 \pm 0,19$	
	Cu	$0,89 \pm 0,07$	
HKnm-1N	Pb	$0,92 \pm 0,03$	Cu > Cd > Pb
	Cd	$1,14 \pm 0,02$	
	Cu	$2,19 \pm 0,05$	
Knmc-1N	Pb	$1,11 \pm 0,02$	Cu > Pb > Cd
	Cd	$0,97 \pm 0,11$	
	Cu	$1,66 \pm 0,04$	
Knmc-2N	Pb	$0,68 \pm 0,49$	Cu > Pb > Cd
	Cd	$0,13 \pm 0,20$	
	Cu	$1,08 \pm 0,17$	
Knmc-3N	Pb	$1,41 \pm 0,04$	Cu > Pb > Cd
	Cd	$1,19 \pm 0,09$	
	Cu	$4,48 \pm 0,07$	
Knmc-1S	Pb	$1,02 \pm 0,03$	Cd > Pb > Cu
	Cd	$1,25 \pm 0,03$	
	Cu	$0,15 \pm 0,02$	

d – Azul de metileno (AM) e azul brilhante (AB)

As determinações de sorção do corante aniônico amarelo de remazol pelas matrizes modificadas de magadeíta (Mag-1S) e kaneíta (Hkni) foram realizadas sem sucesso, infelizmente. Então, foi feito um teste com os corantes azul de metileno e azul brilhante na matriz Mag-1S e, apenas, azul brilhante na Hkni, o qual permitiu a continuidade dos experimentos de sorção, como serão aqui apresentados. A sorção de corantes AM e AB de solução aquosa foi realizada no intuito de verificar a eficiência dos materiais sorventes. Foram, então, escolhidos corantes catiônico (AM) e aniônico (AB), os quais permitiram a comparação da máxima quantidade sorvida. A Figura 43 ilustra as estruturas dos corantes azul de metileno e azul brilhante, respectivamente.

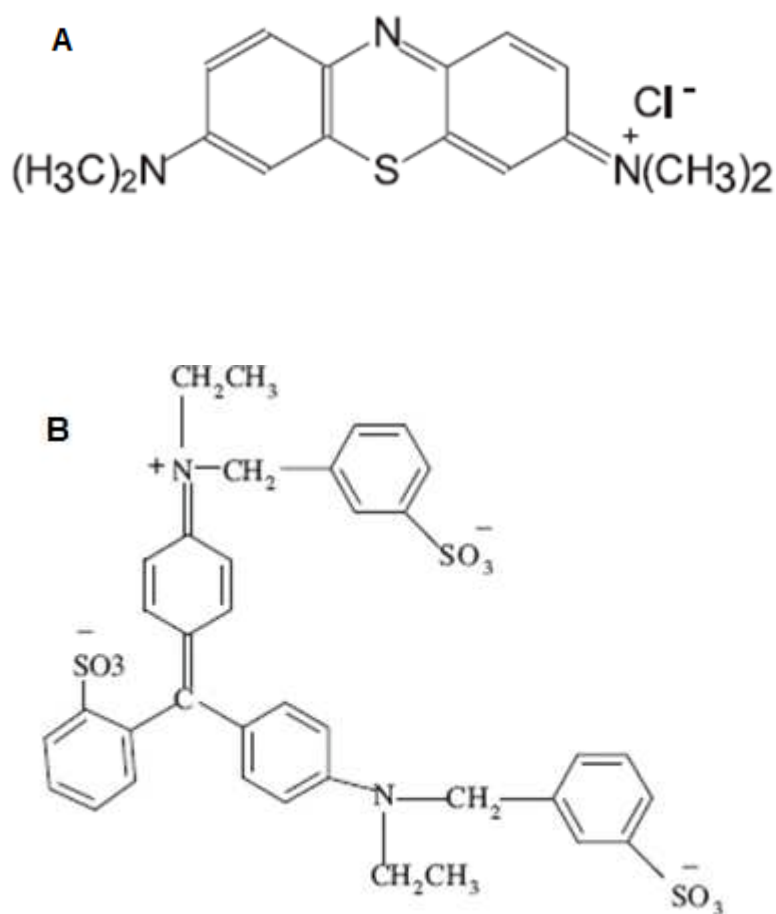


Figura 43. Estrutura dos corantes azul de metileno (A) e azul brilhante (B).

O comportamento da sorção dos corantes é diretamente dependente de alguns fatores experimentais, tais como pH da solução, tempo de contato, características do material sorvente, dimensões da cadeia orgânica do corante, do posicionamento dos grupos reativos dos corantes e da temperatura de sorção. Os processos de sorção ocorrem, tipicamente, levando em conta dois aspectos principais: a) o corante é transferido da solução para a superfície sorvente e b) está relacionado à difusão das moléculas de corante sorvidas dentro dos poros do material [96-99].

Assim, os estudos de pH e cinético foram realizados para os corantes mencionados, como mostrados nas Figuras 44 e 45. A máxima sorção do azul de metileno (AM) e do azul brilhante (AB) à 298 ± 1 K acontece em pH 6 e 4, respectivamente, como mostra a Figura 44. Salienta-se que é importante efetuar estes estudos para a otimização e confiabilidade dos resultados de máxima sorção.

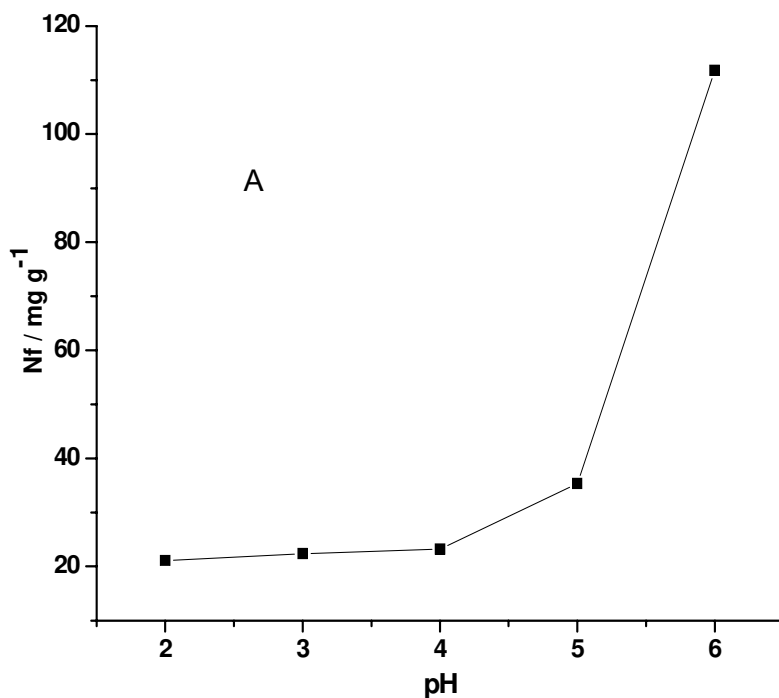


Figura 44. Influência do pH na sorção do corante azul de metileno (A) de solução aquosa.

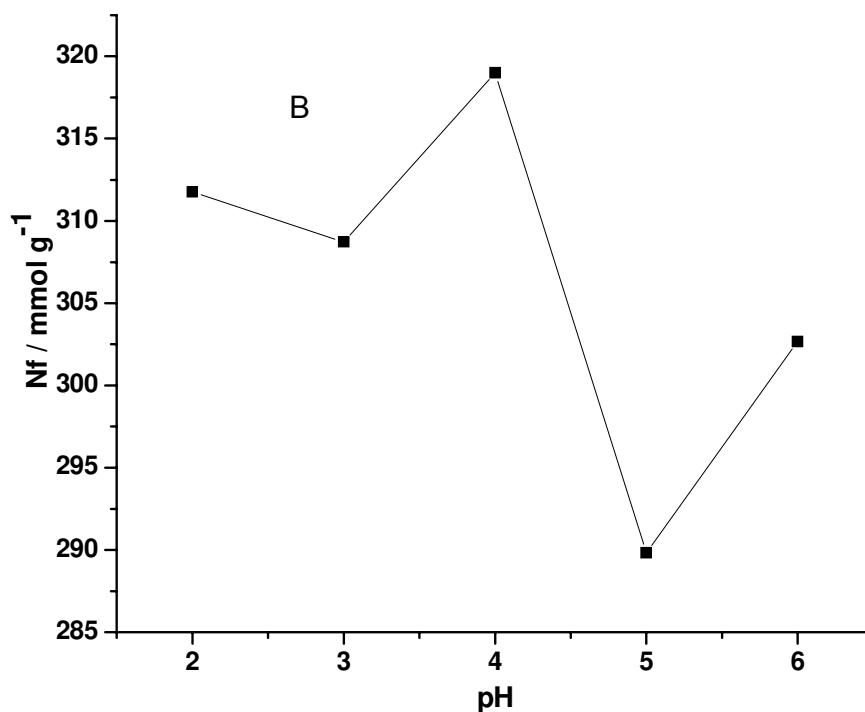


Figura 44. Influência do pH na sorção do corante reativo azul brilhante (B) em Mag-1S de solução aquosa.

As isotermas de tempo de contato, mostradas na Figura 45, foram obtidas nos valores de pH ótimo para os corantes AM e AB, nas quais é possível observar que a quantidade de sorção máxima ocorre num tempo ótimo a partir de 360 min para ambos os corantes. Este tempo foi adotado para todos os procedimentos de sorção para os corantes.

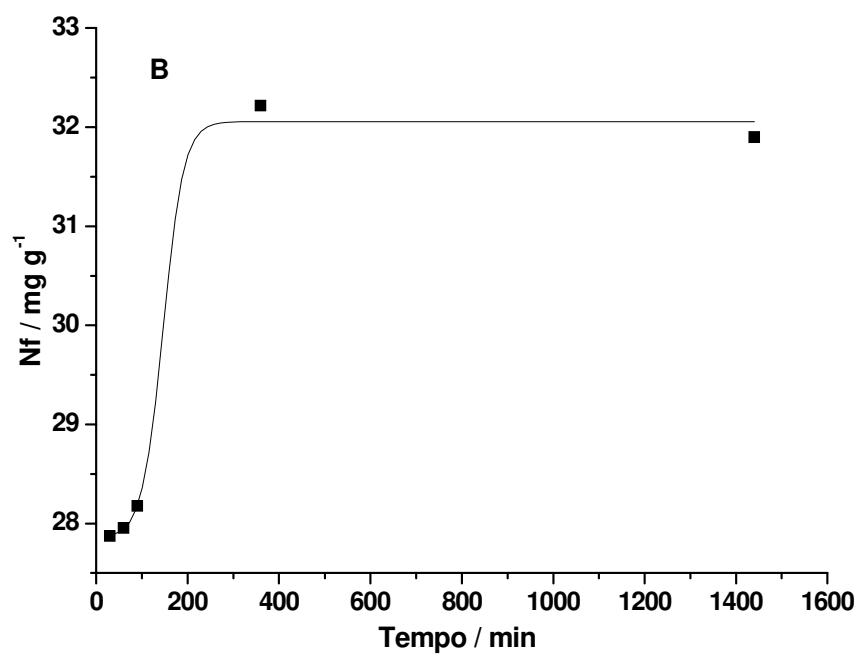
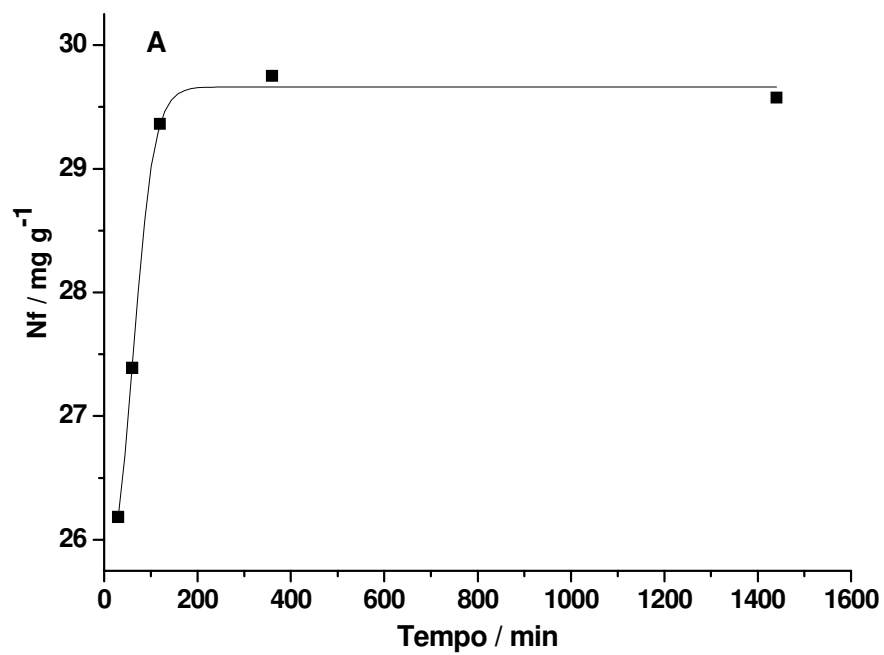


Figura 45. Influência do tempo de contato na sorção dos corantes reativos azul de metileno (A) e azul brilhante (B) em Mag-1S.

Com a otimização das condições de pH e tempo, foi possível obter as isotermas de sorção dos corantes AM e AB em função da concentração inicial da solução. As isotermas de sorção pelas matrizes Mag-1S e HKni e suas respectivas linearizações são mostradas na Figura 46.

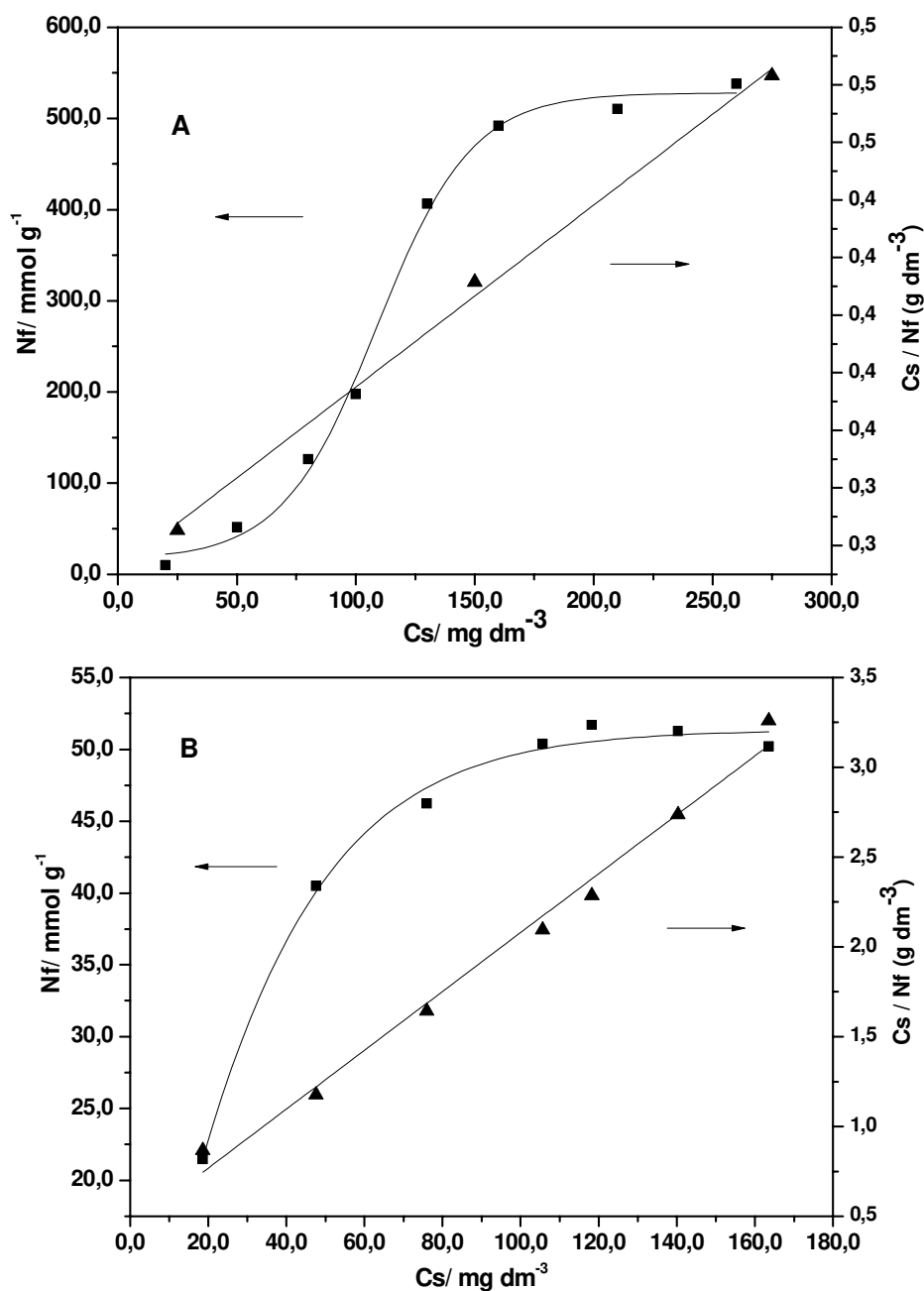


Figura 46. Influência da concentração na sorção dos corantes AM e AB pela Mag-1S (A,B).

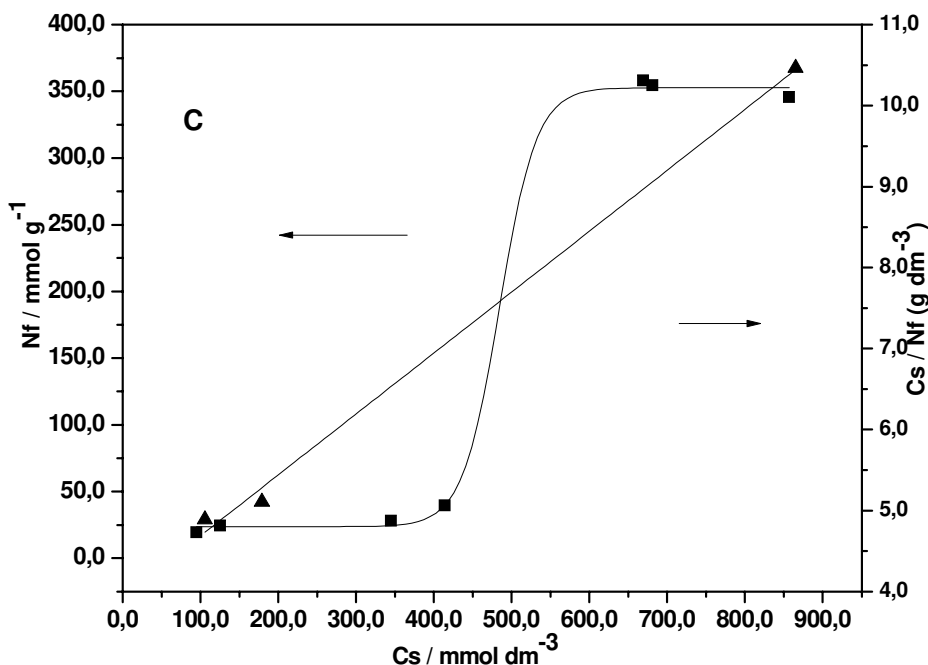


Figura 46. Influência da concentração na sorção do corante AB pela HKni (C).

Observa-se para a Mag-1S uma maior quantidade de corante azul de metileno sorvida em detrimento do corante azul brilhante, conforme a Figura 46 (A,B). Este resultado está de acordo com a interação eletrostática da superfície sorvente aniônica com o cátion nitrogenado do corante AM, tornando o processo de sorção facilitado. A molécula volumosa do corante AB contém mais carga negativa, oriunda dos grupos sulfonatos, em relação à positiva do grupo amino, conforme ilustrado na Figura 43. É de se esperar, então, uma interação mais fraca que ocorre entre a superfície negativa sorvente com a carga positiva do corante AB. Entretanto, este também é um processo de ocorrência fácil, em meio ácido.

Para a matriz protonada de kaneíta, mostrada na Figura 46 (C), ocorre interação eletrostática entre a superfície positiva sorvente e a carga negativa do corante azul brilhante. Vale ressaltar os perfis semelhantes das curvas para a sorção do corante azul de metileno pela Mag-1S e HKni. A Figura 47 ilustra os possíveis esquemas propostos para as interações existentes entre as matrizes e os corantes AM e AB.

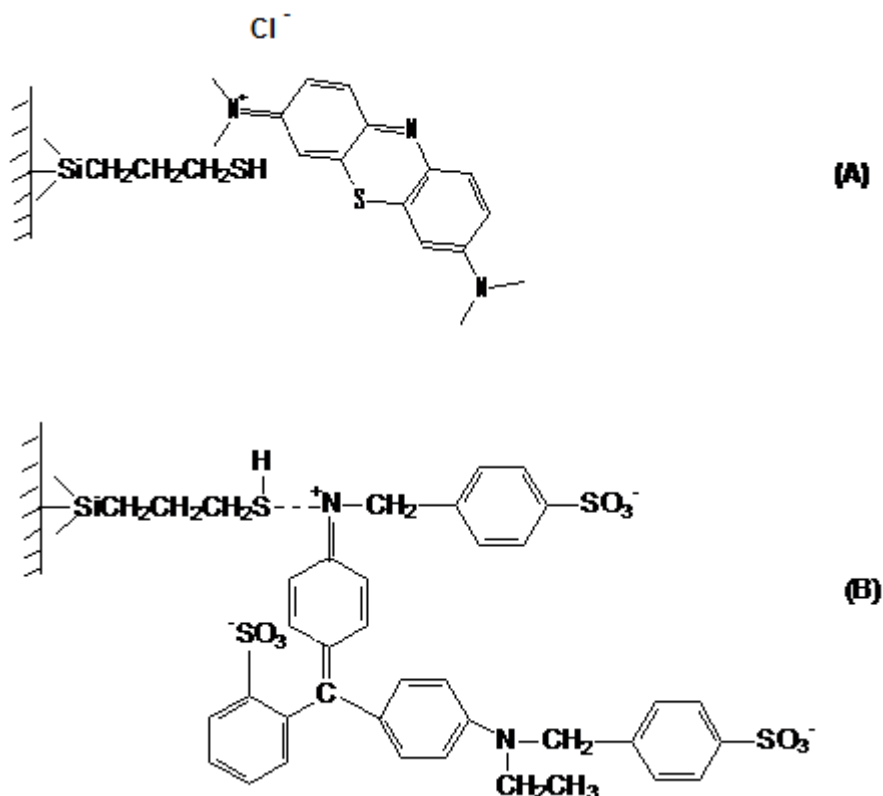


Figura 47. Proposições das possíveis interações de Mag-1S com os corantes AM (A) e AB (B).

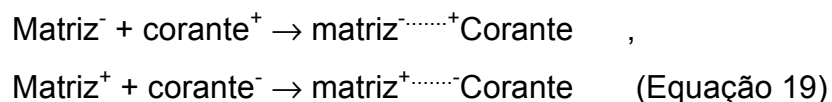
Os valores das quantidades máximas sorvidas, N^s , com os respectivos coeficientes de correlação, R^2 , para as isotermas de sorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante pelas matrizes Mag-1S e Hkni estão listados na Tabela 8

Tabela 8. Valores da capacidade máxima de sorção, N^s , do corante e dos coeficientes de correlação, R^2 , obtidos através das isotermas de sorção.

Matriz	Corante	$N^s / \text{mg g}^{-1}$	R^2
Mag-1S	AM	$632,91 \pm 0,05$	0,994
Mag-1S	AB	$61,01 \pm 0,05$	0,986
HKni	AB	$55,96 \pm 0,05$	0,996

Todas as isotermas apresentaram bons valores de coeficiente de correlação, o que evidencia a confiabilidade do estudo. Conforme visualizado na figura 46, confirma-se através da Tabela 8 a maior quantidade do corante AM sorvida pela Mag-1S. Comparando-se a sorção do corante AB para ambas as matrizes, verifica-se que uma maior quantidade de corante sorvida é para a Mag-1S. Sugere-se, então, que a reação de organofuncionalização potencializa a capacidade de sorção dos materiais, apesar do baixo valor de grau de funcionalização desta matriz ($0,20 \text{ mmol g}^{-1}$).

Considerando-se a natureza dos corantes e as cargas existentes nos materiais modificados a partir da protonação com ácido clorídrico, bem como do agente sililante 1S, têm-se que o tipo de interação esperada entre as espécies se trata da interação eletrostática, a qual pode ser representada através da equação 19:



Além disso, devido à presença das cadeias orgânicas ancoradas nos sólidos sintetizados, bem como ao fato de o corante possuir cadeia carbônica em sua estrutura, existe a possibilidade de haver um ajuste entre as cadeias, conforme modelo de interação van der Waals entre as mesmas [97-99].

4.8 – Determinação da quantidade de aminas intercaladas

A intercalação de aminas com um a quatro átomos de carbono nas matrizes ácidas foi realizada com intuito de se verificar a interação existente entre os sítios ácidos da matriz e o grupo amina da molécula intercalante, determinando assim, a capacidade máxima de intercalação.

Para comprovar a ocorrência da reação de intercalação, os compostos obtidos foram caracterizados pela técnica de difração de raios X, a qual possibilita o cálculo do valor da distância basal, $d_{(001)}$, e por análise elementar. Os resultados

obtidos por CHN são listados na Tabela 9, e a Figura 48 ilustra os difratogramas de raios X da matriz HKni intercalada com as aminas alifáticas.

Tabela 9. Porcentagem de carbono e nitrogênio obtidos por análise elemental da intercalação das aminas $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n=1$ a 4) e os valores dos números de moles calculados de carbono (n_{C}) e nitrogênio (n_{N}).

Matriz	C / %	N / %	n_{C} / mmol g ⁻¹	n_{N} / mmol g ⁻¹
HKni-1C	1,15	1,02	0,96	0,73
HKni-2C	1,82	1,01	0,76	0,72
HKni-3C	1,82	0,81	0,51	0,58
HKni-4C	1,91	0,70	0,40	0,50
HKnm-1C	0,93	0,84	0,78	0,60
HKnm-2C	1,56	0,78	0,65	0,56
HKnm-3C	1,23	0,77	0,34	0,55
HKnm-4C	1,20	0,75	0,25	0,54

A Tabela 9 mostra que os valores da intercalação, tanto em relação a carbono quanto a nitrogênio, diminuem com o aumento da cadeia carbônica intercalada para as matrizes ácidas de kaneíta e kanemita.

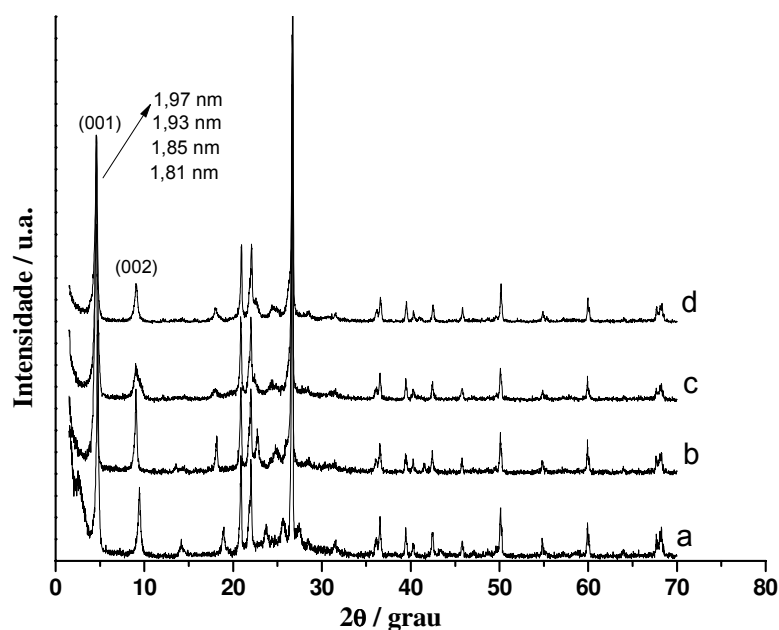


Figura 48. Difração de raios X para HKni intercalada com: metil- (a), etil- (b), propil- (c) e butilaminas (d).

Semelhantes difratogramas da HKni intercalada com monoaminas alifáticas são mostrados na Figura 48. Os valores das distâncias basais obtidos correspondem a 1,81, 1,85, 1,93 e 1,97 nm para HKni-xC ($x = 1$ a 4) respectivamente, o que reflete no tamanho das cadeias alifáticas das aminas. Estes valores sugerem a incorporação das aminas nas estruturas das matrizes ácidas, uma vez que a matriz precursora, HKni, apresenta o valor de d_{001} igual a 1,58 nm [20]. Como se observa, o aumento da cadeia carbônica das estruturas aminadas ocorre, também, com o aumento do valor de d_{001} .

A quantidade de aminas inseridas nas cavidades lamelares das matrizes ácidas de kni e knm foi determinada pelo método de batelada e para cada composto lamelar serão apresentadas na Figura 49 uma isoterma e sua respectiva linearização, como se segue. As demais figuras gráficas estão dispostas no Anexo B.

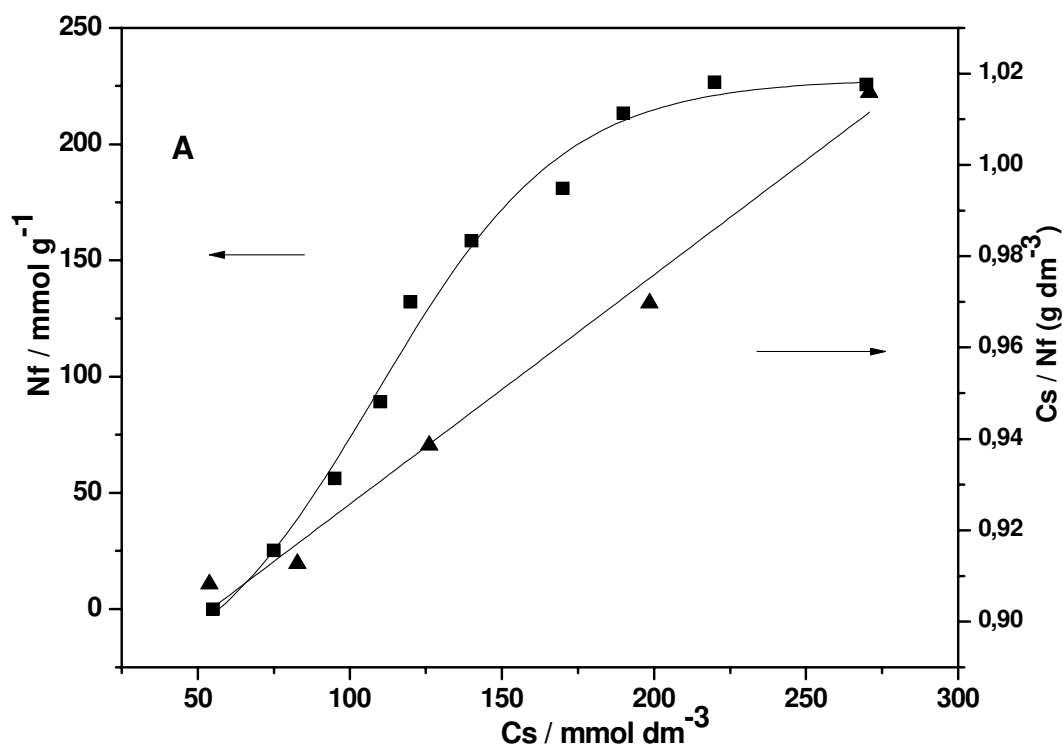


Figura 49. Isotermas de intercalação e linearização de Metilamina para a matriz HKni -1C (A).

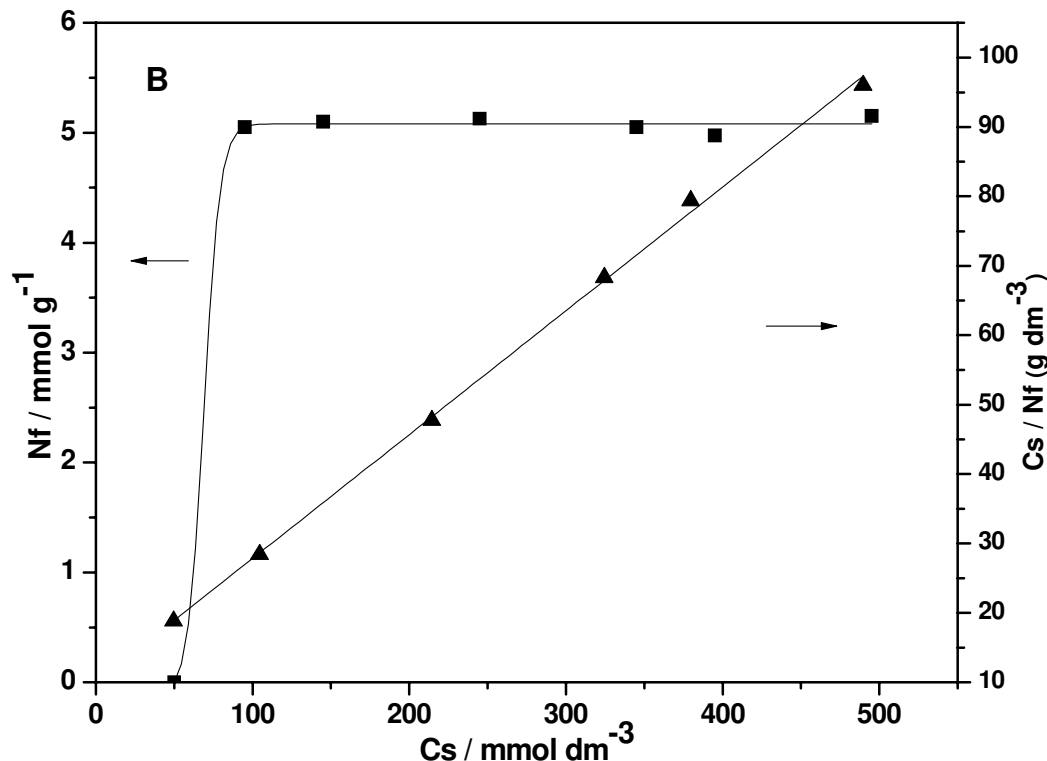


Figura 49. Isotermas de intercalação de metilamina e butilamina e suas respectivas linearizações para a matriz HKNm 4C (B).

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que a quantidade de aminas inseridas nos espaços interlamelares para ambas as matrizes diminui com o aumento da cadeia carbônica das moléculas convidadas, mostrando que quanto mais volumosa a molécula convidada menor o teor de inserção, o que dificulta a interação do centro básico NH_2 com os silanóis da superfície. Tais resultados concordam com aqueles obtidos por análise elementar, conforme apresentado na Tabela 9. Os valores de N^s (mmol g^{-1}), dispostos na Tabela 10, comprovam tal afirmação.

Os resultados da capacidade máxima de aminas, contendo um a quatro átomos de carbono, intercaladas nas matrizes ácidas de Kni e Knm, e seus valores de coeficiente de correlação encontram-se listados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores da capacidade máxima de aminas intercaladas, N^s , e dos coeficientes de correlação obtidos através das isotermas.

Matriz	N^s / mmol g⁻¹	R^2
HKni-1C	269,99 ± 0,10	0,991
HKni-2C	128,08 ± 0,06	0,990
HKni-3C	35,42 ± 0,05	0,997
HKni-4C	15,41 ± 0,04	0,996
HKnm-1C	268,67 ± 0,08	0,986
HKnm-2C	164,74 ± 0,05	0,995
HKnm-3C	45,98 ± 0,02	0,993
HKnm-4C	5,10 ± 0,02	0,999

Os resultados obtidos através da Tabela 10 mostram que todas as isotermas apresentaram bons ajustes, com valores de coeficiente de correlação acima de 0,99. A diminuição dos valores de N^s comprova a menor interação do centro básico NH_2 com os grupos silanóis superficiais das moléculas, conforme aumenta o tamanho da cadeia alifática.

5 – Dados termodinâmicos obtidos por titulação calorimétrica

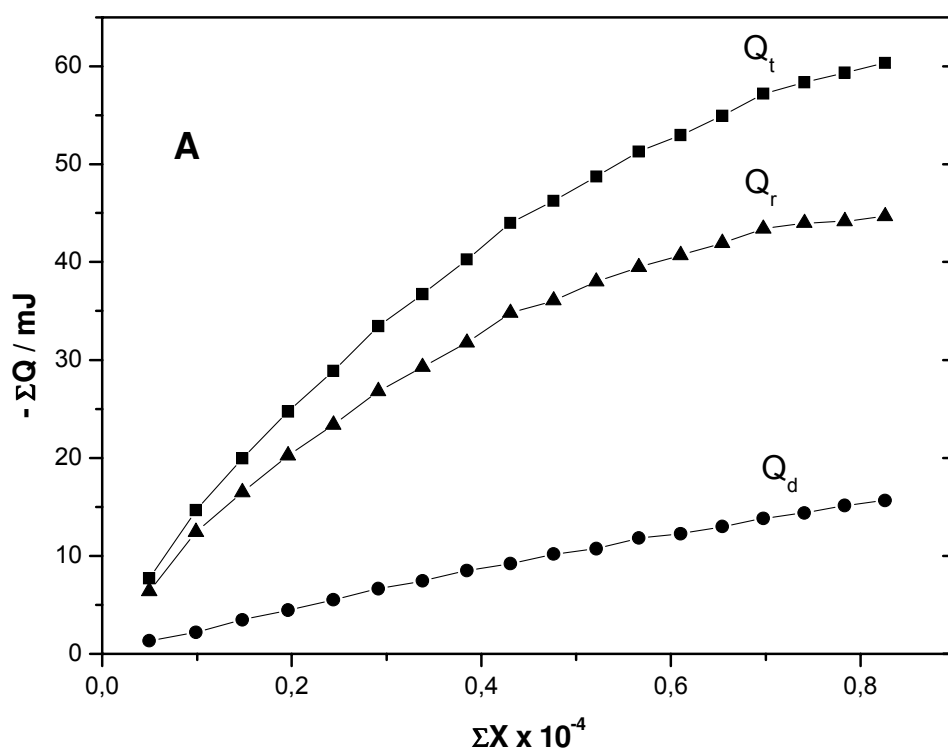
Os dados termodinâmicos ΔG , ΔH , e ΔS possibilitam a determinação da espontaneidade do processo de interação dos centros básicos das cadeias pendentes com os cátions metálicos em estudo, bem como permite afirmar se o processo é energeticamente favorável. As grandezas termodinâmicas podem ser

obtidas através da combinação dos experimentos de sorção pelo método de batelada e por titulação calorimétrica.

Os resultados das curvas da titulação calorimétrica das matrizes modificadas de magadeíta, kaneíta e kanemita representadas pelo somatório dos efeitos térmicos de titulação ΣQ_{tit} (■), de diluição ΣQ_{dil} (●), e resultante ΣQ_{res} (▲), com suas respectivas linearizações podem ser vistos na Figura 50-52. Devido ao volume de dados será apresentado um exemplo para cada sistema e os demais dados termodinâmicos estão dispostos na Tabela 11.

O ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir, equação 14, resultou nas curvas apresentadas na Figura 50 e as grandezas termodinâmicas puderam ser calculadas, de acordo com os detalhes apresentados anteriormente, conforme descrito no item 3.7.

Para a magadeíta a titulação calorimétrica é ilustrada através de Mag-1S com o cádmio.



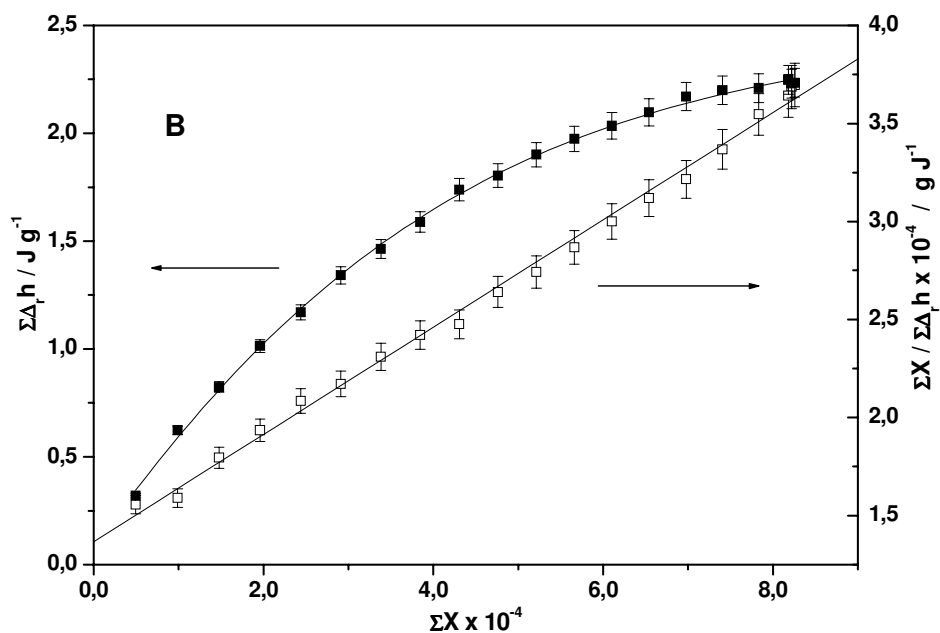
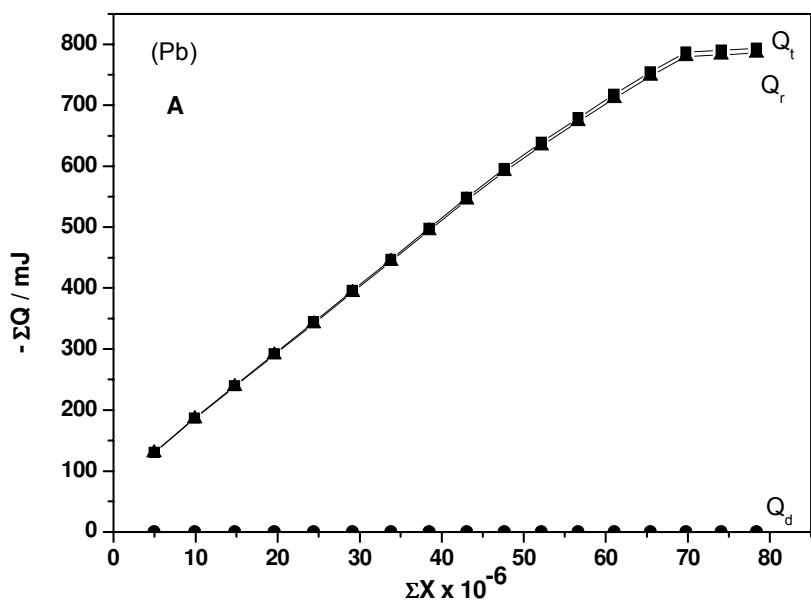
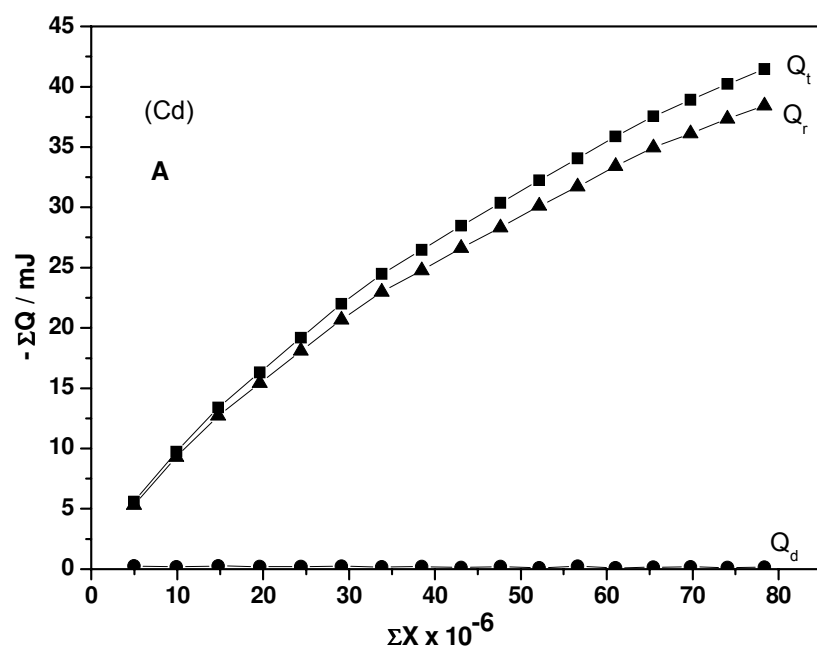
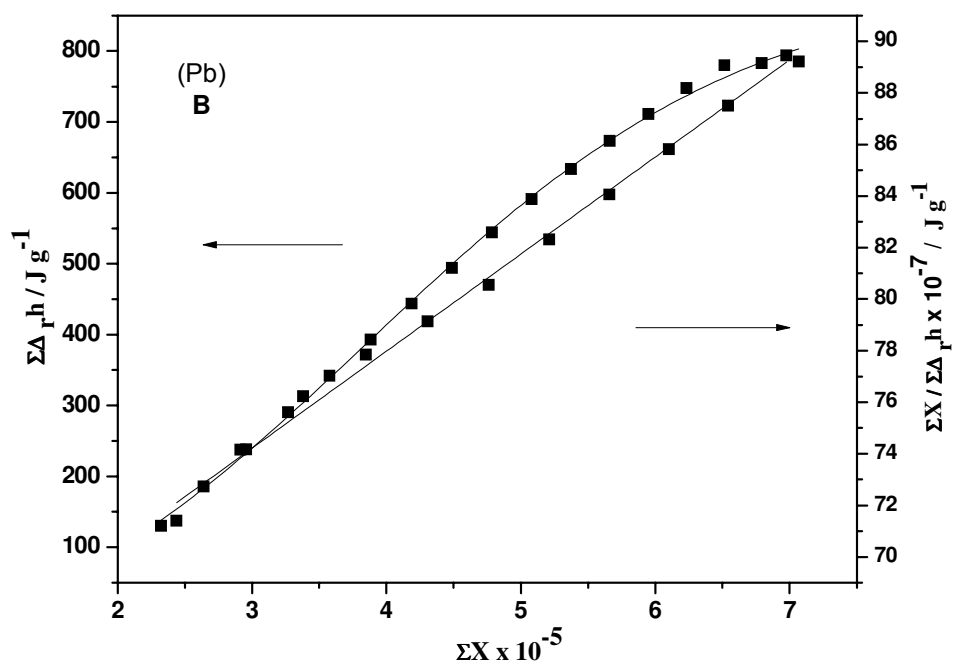
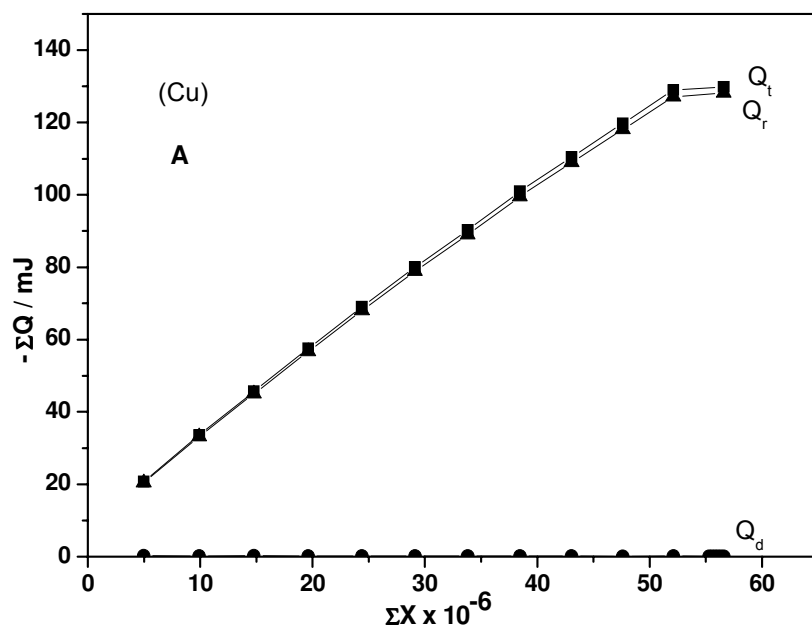
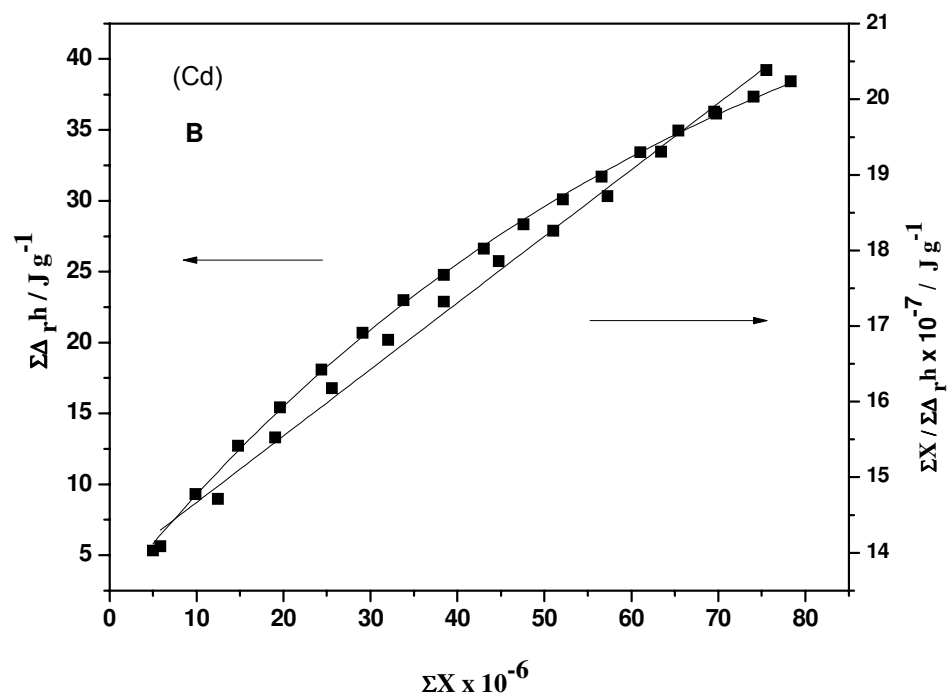


Figura 50. Efeitos térmicos resultantes das isotermas de sorção (A) e linearização (B) de cádmio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ em $20,00 \text{ mg}$ de Mag-1S, na temperatura de $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

Para a kaneíta são apresentadas as titulações de Knic-3N com os três cátions, mostrando que os efeitos térmicos de diluição (Q_d) são praticamente nulos, o que leva a efeitos resultantes (Q_r) próximos ao da titulação (Q_t).







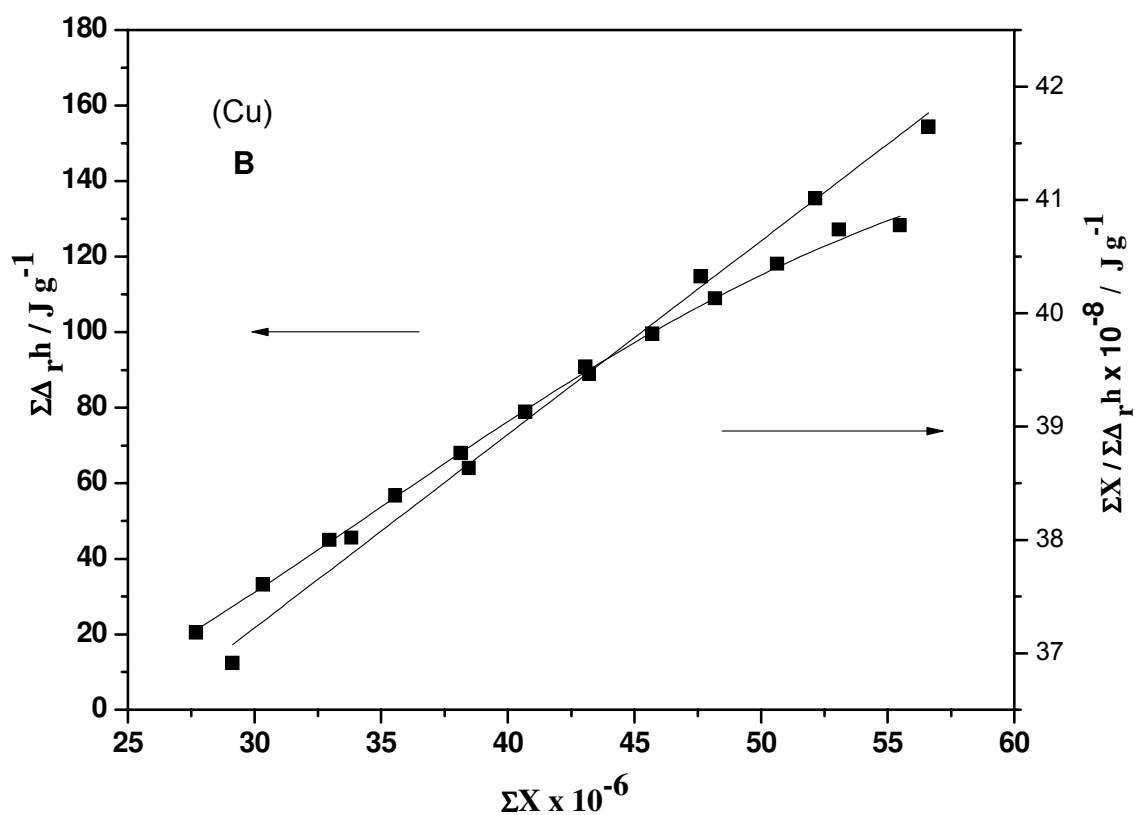
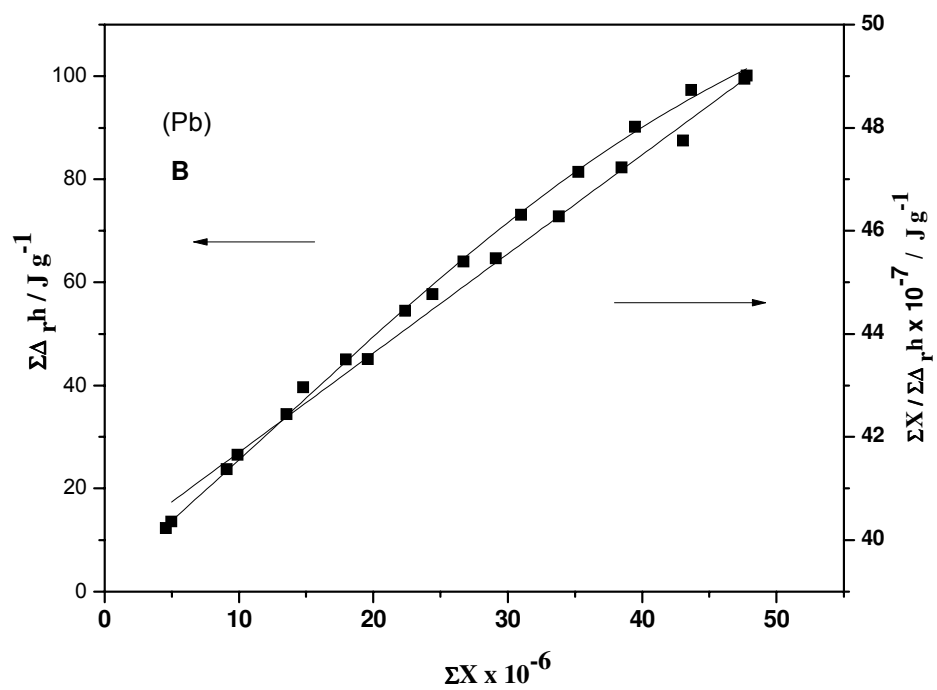
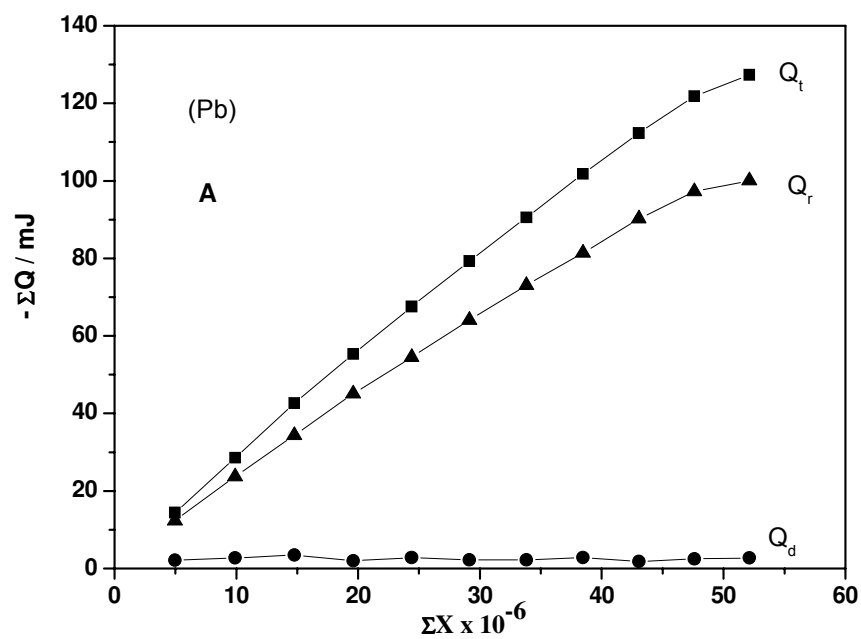
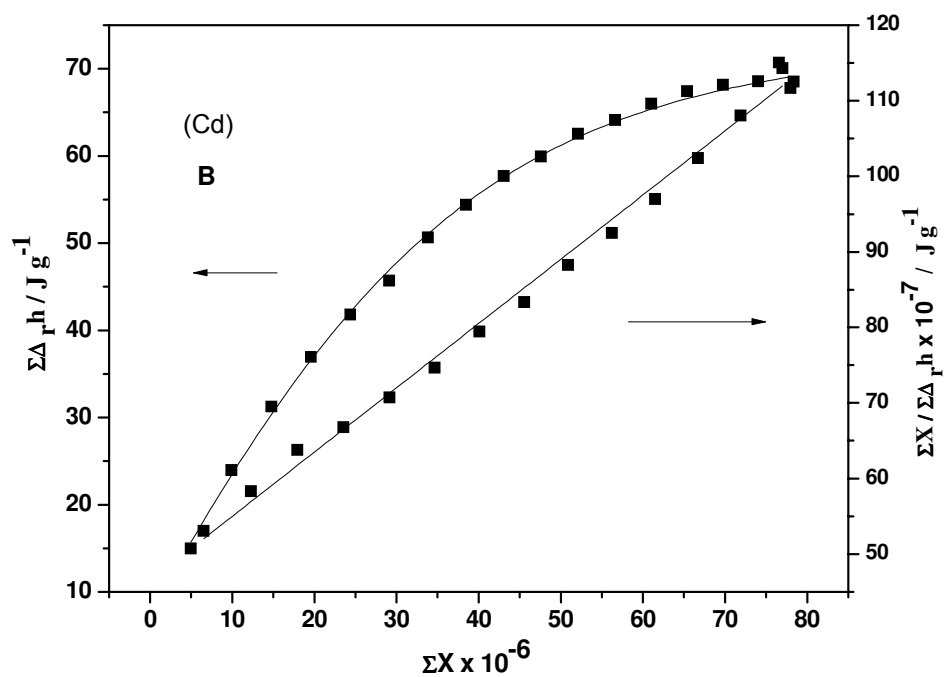
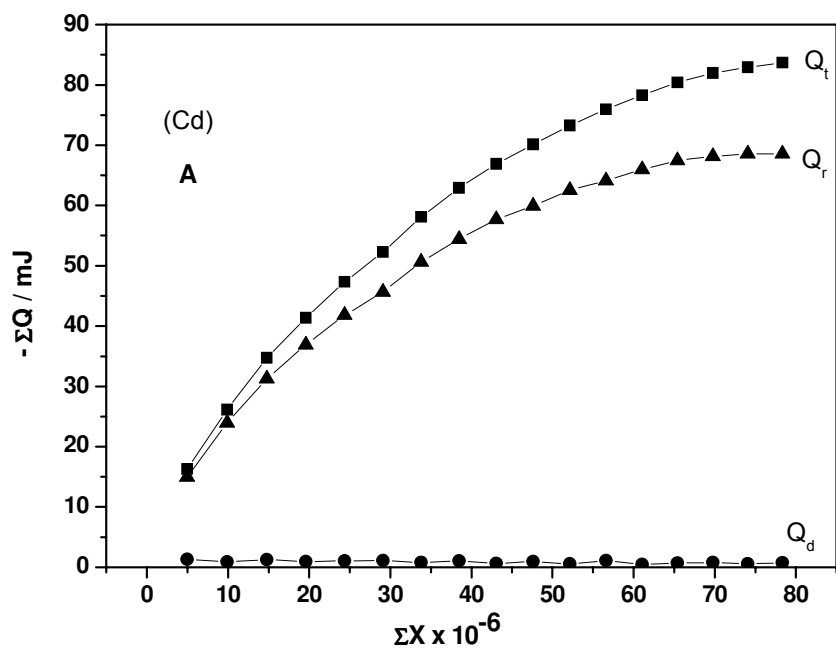


Figura 51. Efeitos térmicos resultantes das isotermas de sorção (A) e linearização (B) de chumbo, cádmio e cobre $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ em $20,00 \text{ mg}$ de Knic-3N, na temperatura de $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

Para a kanemita aqui também são ilustrados os efeitos térmicos para a mesma cadeia pendente 3N, com os mesmos cátions. Como se observa, os valores dos efeitos térmicos de diluição (Q_d) são baixos e se torna nulo no caso do cobre.





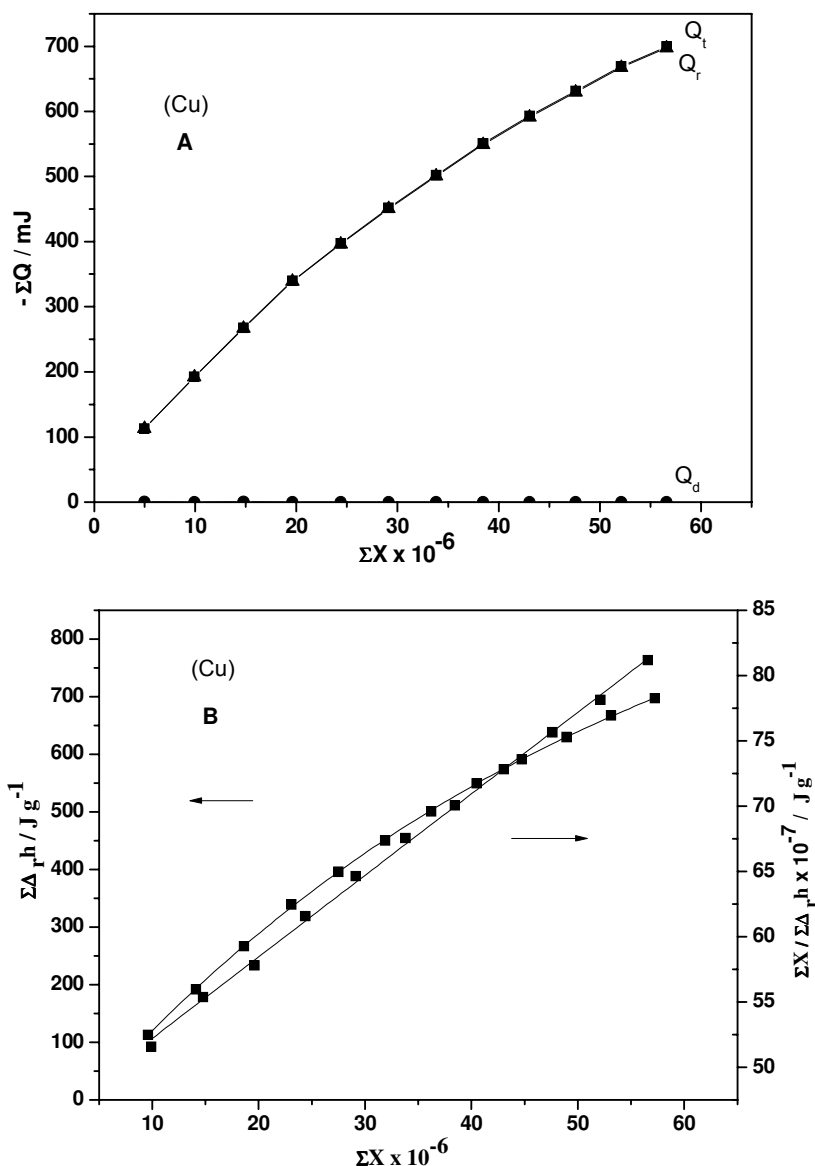


Figura 52. Efeitos térmicos resultantes das isothermas de sorção (A) e linearização (B) de chumbo, cádmio e cobre $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ em $20,00 \text{ mg}$ de Knmc-3N, na temperatura de $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

Os valores das grandezas termodinâmicas para todas as interações dos centros básicos das cadeias pendentes das matrizes lamelares com os cátions metálicos divalentes, chumbo, cádmio e cobre de solução aquosa, são resumidos na Tabela 11.

Tabela 11. Dados termodinâmicos para interação das matrizes quimicamente modificadas de magadeíta, kaneíta e kanemita com os metais divalentes de solução aquosa, indicando os valores de entalpia (ΔH), energia de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) à $298,15 \pm 0,20$ K.

Matriz	M ²⁺	$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Mag-1S	Pb	$13,48 \pm 0,11$	$26,8 \pm 0,2$	44 ± 1
Mag-1S	Cd	$0,83 \pm 0,10$	$24,5 \pm 0,2$	79 ± 1
HKni-1N	Cd	$6,48 \pm 0,10$	$30,2 \pm 0,4$	79 ± 1
HKni-2N	Cd	$3,48 \pm 0,19$	$64,7 \pm 1,7$	71 ± 1
HKni-3N	Cd	$0,79 \pm 0,07$	$26,4 \pm 0,9$	85 ± 1
Knic-1N	Cu	$12,53 \pm 0,04$	$23,7 \pm 1,1$	37 ± 1
Knic-2N	Cu	$2,90 \pm 0,11$	$22,8 \pm 1,4$	67 ± 1
Knic-3N	Pb	$35,57 \pm 0,68$	$21,4 \pm 1,3$	-47 ± 1
	Cd	$10,23 \pm 0,88$	$25,3 \pm 1,0$	51 ± 1
	Cu	$14,01 \pm 0,11$	$19,2 \pm 1,0$	22 ± 1
HKnm-1N	Pb	$0,23 \pm 0,02$	$26,4 \pm 0,8$	87 ± 1
	Cd	$0,97 \pm 0,03$	$26,8 \pm 1,3$	86 ± 1
	Cu	$0,97 \pm 0,04$	$30,2 \pm 1,8$	97 ± 1
Knmc-1N	Pb	$2,32 \pm 0,03$	$18,8 \pm 1,6$	55 ± 1
	Cd	$2,79 \pm 0,04$	$28,3 \pm 2,5$	85 ± 1
	Cu	$8,37 \pm 0,03$	$23,2 \pm 2,2$	49 ± 1
Knmc-2N	Pb	$6,58 \pm 0,06$	$23,6 \pm 1,7$	57 ± 1
	Cd	$8,22 \pm 0,18$	$25,4 \pm 1,7$	58 ± 1
	Cu	$1,65 \pm 0,06$	$21,7 \pm 1,9$	67 ± 1
Knmc-3N	Pb	$1,39 \pm 0,03$	$21,0 \pm 0,4$	65 ± 1
	Cd	$2,79 \pm 0,02$	$25,8 \pm 0,2$	77 ± 1
	Cu	$8,37 \pm 0,02$	$23,6 \pm 0,4$	51 ± 1

Os dados termodinâmicos, listados na Tabela 11, mostraram que as matrizes organofuncionalizadas formam complexos estáveis com os cátions divalentes chumbo, cádmio e cobre. As interações cátion/centro básico deram uma sequência de valores entálpicos negativos e valores entrópicos positivos, conferindo características energeticamente favoráveis ao processo. Para todas as determinações as interações cátions-centros básicos nas superfícies demonstraram a espontaneidade das reações propostas, conforme mostrado pelos valores negativos de energia livre.

Em cada caso, os valores entrópicos positivos, os quais contribuem para processos favoráveis de interação, parecem dar o diferencial, uma vez que podem estar diretamente relacionados à solvatação do cátion. Após a complexação as moléculas de água associadas à superfície da matriz modificada e àqueles cátions coordenados são liberadas para o meio. A dessolvatação do cátion perturba com mais intensidade a estrutura do solvente, causando um aumento entrópico. A transferência de moléculas de água da esfera de hidratação para o meio reacional promove a desorganização do sistema e, conseqüentemente, leva a um aumento nos valores de entropia [48,100-103].

Assim, estudos de sorção nas superfícies das matrizes lamelares modificadas demonstraram que os materiais híbridos inorgânico-orgânicos podem atuar como agentes quelantes na remoção de íons metálicos poluentes de solução aquosa. As investigações calorimétricas demonstraram que a associação entre moléculas de solvente e um íon metálico não solvatado resulta na liberação de energia, estando a entalpia de hidratação diretamente envolvida nesse processo [103]. A série de dados termodinâmicos reflete nas interações favoráveis cátion/centro básico na interface sólido/líquido, através da combinação dos valores exotérmicos de entalpia e dos valores entrópicos positivos. A investigação calorimétrica reflete, também, na espontaneidade dos processos, com os valores negativos de energia livre.

6 – Modelos de Sorção

Representações bem sucedidas de sorções de soluto na solução por uma espécie sorvente são dependentes de uma boa descrição do equilíbrio de separação entre as duas fases. Um equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de soluto sorvido é igual à quantidade dessorvida, e a concentração da solução no equilíbrio permanece constante. O gráfico da concentração da fase sólida contra a concentração da fase líquida ilustra a isoterma de sorção no equilíbrio. Diversos modelos de sorção no equilíbrio descrevem as isotermas de sorção [74,104-110].

No presente trabalho, os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin foram ajustados aos resultados obtidos pelas isotermas de sorção, no processo de batelada, as quais foram construídas na forma de C_s x N_f , sendo C_s a concentração da solução do soluto, no equilíbrio e N_f representa a quantidade de soluto sorvida no equilíbrio.

As curvas dos dados experimentais e dos valores de N_f calculados para os compostos organofuncionalizados de magadeíta, kaneíta e kanemita, os quais foram ajustados aos citados modelos de sorção no equilíbrio são mostradas nas Figuras 53-55. Os dados de equilíbrio calculados por estes modelos de sorção se encontram nas tabelas 12-14. Para cada composto lamelar será apresentada a sequência das curvas, como se segue. Os demais dados estão dispostos no Anexo C.

Para a magadeíta é ilustrada aqui a sorção de chumbo e cádmio com Mag-1S com os três modelos propostos.

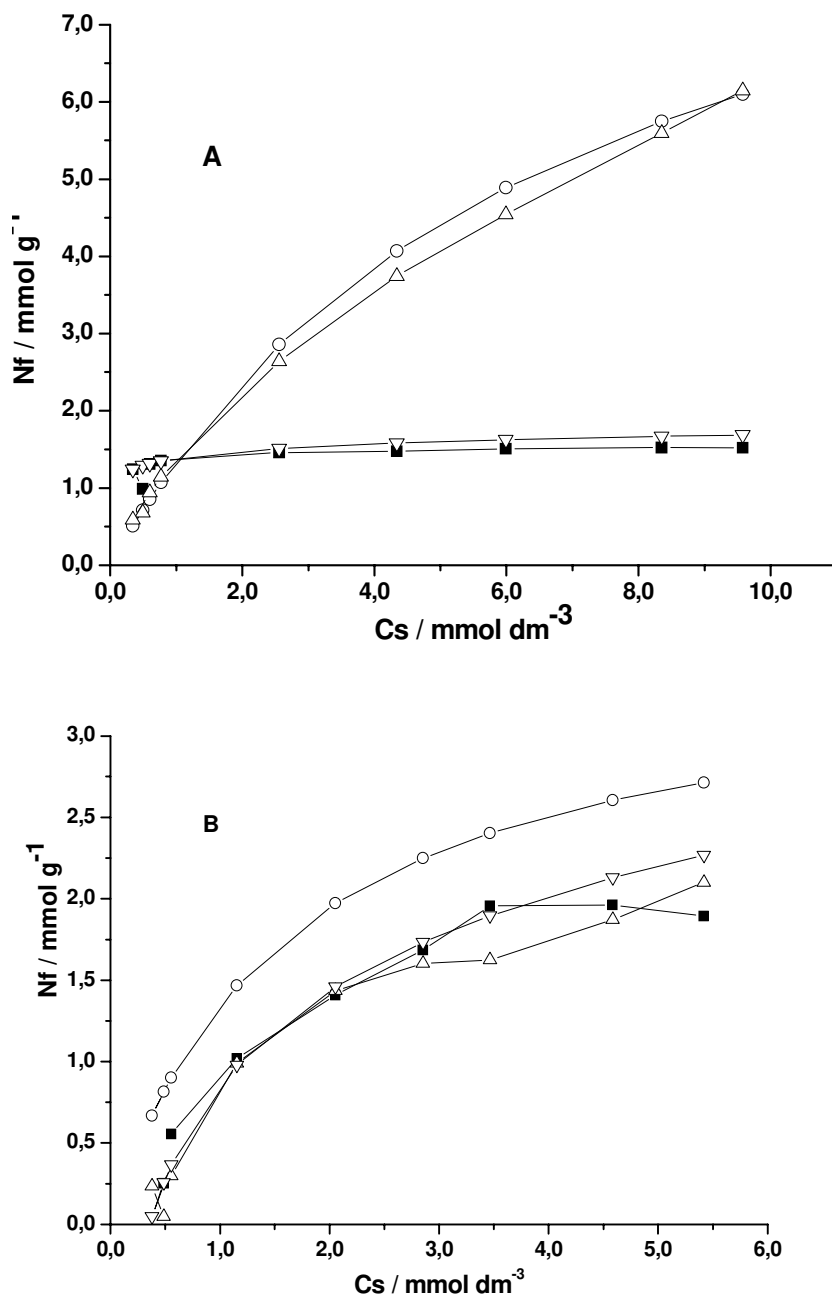


Figura 53. Valores de Nf experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (▽), da sorção de Pb²⁺(A) e Cd²⁺(B) de solução aquosa pela Mag-1S.

Os resultados dos ajustes para os modelos estão resumidos na tabela 12.

Tabela 12: Resultados do ajuste da sorção de chumbo e cádmio aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a matriz modificada de magadeíta.

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
Matriz	$N^S/\text{mmol g}^{-1}$	b	R^2	K_F	n	r^2	KT	B1	R^2
Mag-1S (Pb)	$1,54 \pm 0,01$	6,74	1,000	1,39	9,63	0,987	29687,7	0,13	0,983
Mag-1S (Cd)	$2,18 \pm 0,04$	1,61	0,989	0,86	1,51	0,989	2,8	0,83	0,992

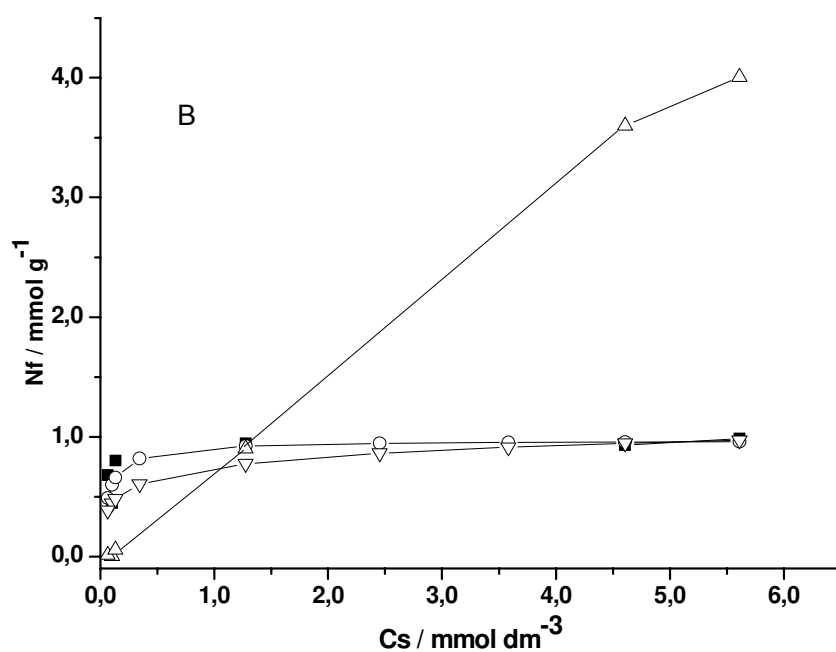
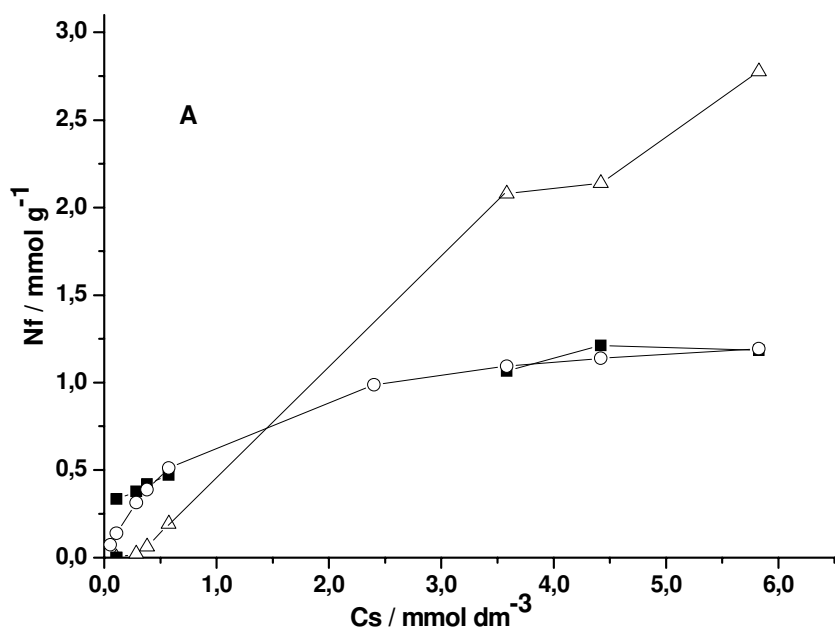
A Figura 53 demonstrou que não houve ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich na sorção de chumbo e cádmio pela Mag-1S [74,105], embora o valor de coeficiente de correlação tenha sido máximo para o modelo de Langmuir, na sorção de chumbo, e o processo de sorção tenha sido favorecido, pelo valor de b igual a 6,74. O modelo de Temkin foi o que melhor se ajustou aos dados de sorção de chumbo, apresentando um elevado valor de constante relacionada à capacidade de sorção, $KT = 29687,7$.

Os dados experimentais tiveram um ajuste relativo ao modelo de Temkin na sorção de cádmio, no qual deve-se ressaltar o maior valor do coeficiente de correlação igual a 0,992 entre os modelos aplicados para sorção desse cátion.

Um fato curioso a ser destacado é que uma matriz só consegue obter bons resultados calorimétricos se obedecer ao modelo de regressão linear de Langmuir, uma vez que a equação aplicada à calorimetria derivou deste modelo. Entretanto, isto não significa que o modelo de regressão linear de Langmuir deva ter o melhor ajuste dos dados experimentais, pois a complexidade dos sistemas num processo de sorção em batelada, por exemplo, deve ser levada em consideração.

Para a kaneíta o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foi realizado, apenas, para os compostos organofuncionalizados de ctakaneíta, sendo apresentados na Figura 54. Porém,

com os resultados obtidos não foi possível fazer o ajuste ao modelo de Temkin para sorção de chumbo.



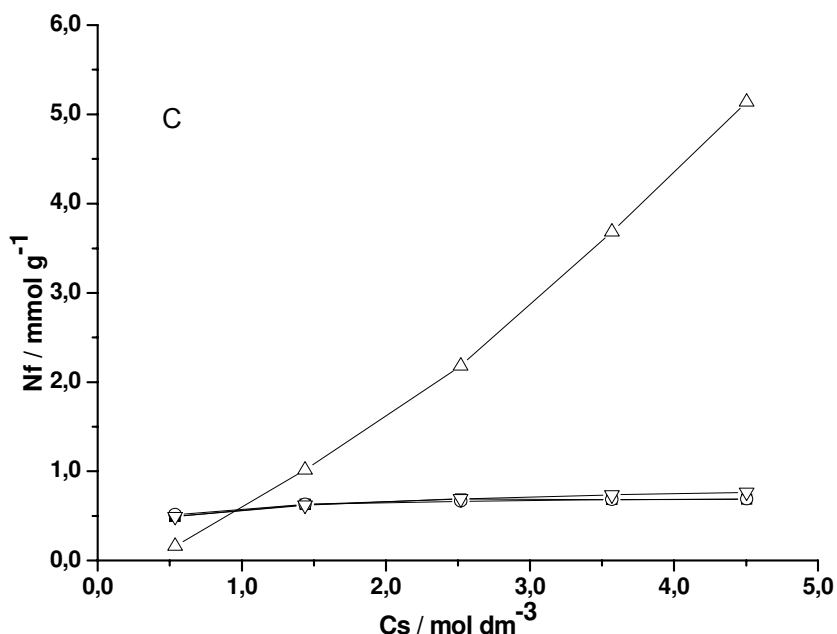


Figura 54. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (▽), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela ctaKni-1N.

Da mesma forma, os resultados de sorção ajustados aos modelos conduziram aos valores que estão resumidos na Tabela 13.

As representações dos ajustes da matriz knic-1N, mostradas na Figura 54, sugere que ocorrem diferentes interações sorvente/sorbato, uma vez que para a sorção de chumbo, ela apresentou melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, o qual considera a sorção em monocamada, numa super

fície homogênea, mostrando valor da constante b maior que a unidade, a qual indica a intensidade da sorção. Para a sorção de cádmio e cobre, houve melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Temkin, sendo que para sorção de cádmio no modelo de Langmuir o processo foi bastante favorecido, com o elevado valor de b igual a 15,82, e no modelo de Temkin com elevado valor de KT . Comportamento semelhante foi observado para a sorção de cobre por essa matriz [67,109,110].

Tabela 13. Dados de sorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a matriz modificada de kaneíta.

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
Matriz	$N^s / \text{mmol g}^{-1}$	b	r^2	K_F	n	r^2	KT	B1	r^2
Knic-1N (Pb)	$1,39 \pm 0,04$	1,01	0,992	0,63	2,34	0,998	50,0	0,21	1,000
Knic-1N (Cd)	$0,97 \pm 0,02$	15,82	0,998	0,70	5,12	0,999	291,6	0,13	0,995
Knic-1N (Cu)	$0,72 \pm 0,02$	4,71	0,999	0,57	4,53	0,978	88,4	0,13	0,991
Knic-2N (Pb)	$0,68 \pm 0,02$	6,51	0,998	0,40	2,00	0,992	143,8	0,11	1,000
Knic-2N (Cd)	$0,38 \pm 0,03$	5,53	0,998	0,36	1,15	0,999	5,7	0,19	0,978
Knic-2N (Cu)	$1,61 \pm 0,05$	0,146	0,994	0,36	1,03	0,998	2,0	0,53	0,984
Knic-3N (Pb)	$0,60 \pm 0,02$	15,62	1,000	1,37	0,89	0,999	9,1	0,36	1,000
Knic-3N (Cd)	$0,24 \pm 0,02$	2,02	0,995	0,19	16,30	0,990	3,9	0,12	1,000
Knic-3N (Cu)	$6,10 \pm 0,03$	0,04	0,998	0,17	0,85	0,983	1,7	0,33	0,992

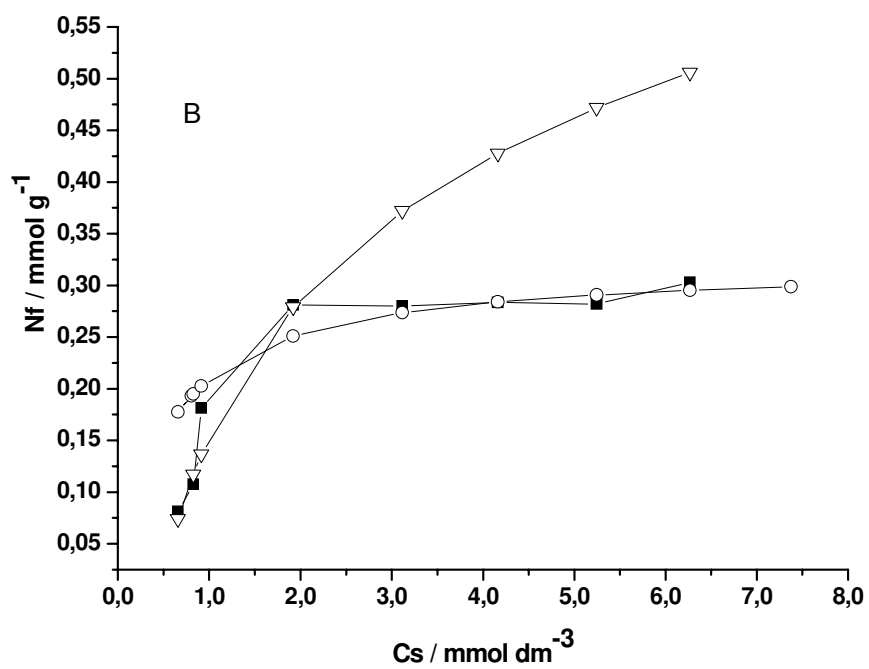
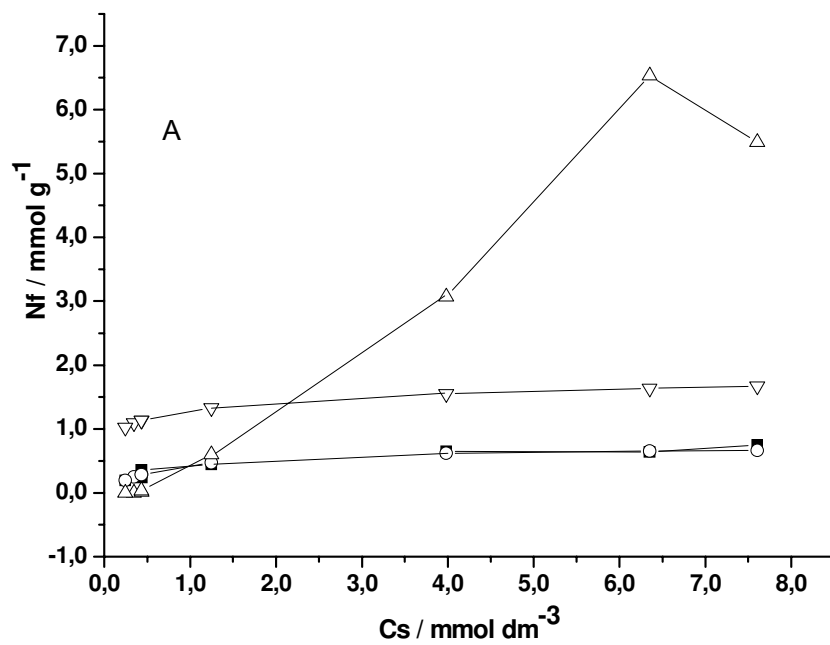
A sorção destes metais apresentou excelentes valores de coeficientes de correlação acima de 0,990.

A sorção de chumbo pela matriz Knic-2N, conforme o Anexo C, apresentou um excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Temkin, com um elevado valor da constante b , igual a 6,51, e da constante KT , igual a 143,8. Os processos apresentaram excelente ajuste, com valor de coeficiente de correlação acima de 0,998. O processo de sorção de cádmio por esta matriz foi favorecido, com valor de b igual a 5,53 e valor de coeficiente de correlação próximo à unidade. Para a sorção de cobre, considera-se que não houve ajuste dos dados experimentais a nenhum modelo de sorção no equilíbrio, possivelmente devido aos baixos valores de constante apresentados.

As sorções de chumbo e cádmio pela matriz Knic-3N, também se encontram no Anexo C, e mostraram melhor ajuste dos dados ao modelo de Langmuir, apresentando elevado valor da constante que indica a intensidade da sorção, b , principalmente para a sorção de chumbo com valor de 15,62, e valor máximo do coeficiente de correlação. Para a sorção de cobre, o modelo de Langmuir indicou a maior quantidade de soluto sorvida, com valor igual a 6,10 e excelente valor de coeficiente de correlação, R^2 igual a 0,998. Entretanto, o modelo de Temkin foi o que apresentou melhor ajuste, apesar dos baixos valores das constantes.

Através da interpretação dos resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos de sorção, pode-se concluir, também, que a análise em conjunto das constantes envolvidas é o que garante o melhor ajuste a um modelo em específico.

Como nos casos anteriores, a kanemita teve seus dados experimentais ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para os compostos organofuncionalizados de ctakanemita, como mostra a Figura 55.



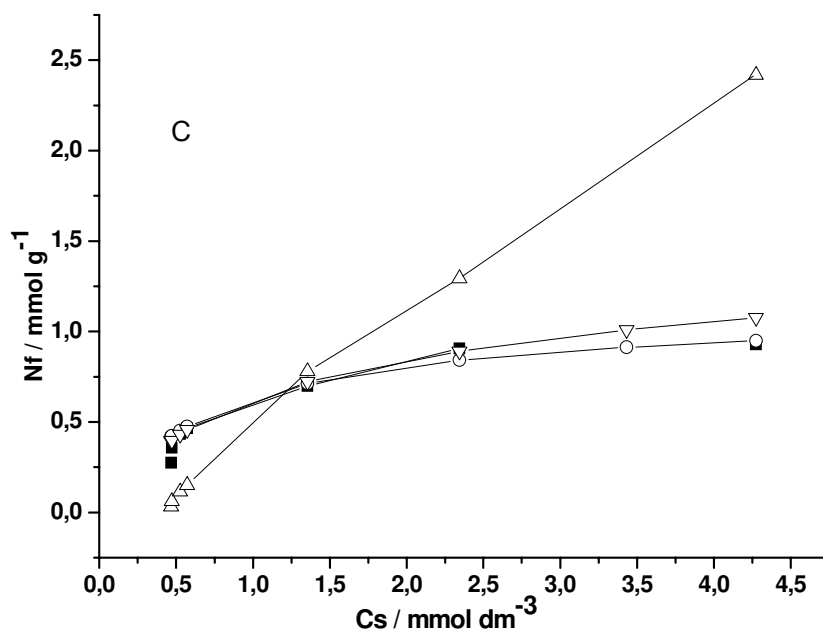


Figura 55. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (▽), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knmc-2N.

Após esse estudo obtiveram-se os dados que estão listados na Tabela 14.

A matriz HKnm-1N apresentou um ajuste relativo dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Temkin para chumbo, conforme dados do Anexo C, sendo que o primeiro apresentou maior quantidade de soluto sorvida, N^s igual a $6,37 \text{ mmol g}^{-1}$, e melhor coeficiente de correlação, R^2 igual a 0,999. o ajuste ao modelo de Temkin também apresentou valor elevado da constante relacionada à capacidade de sorção, $B1$ igual a 2,16, e bom valor de coeficiente decorrelação, R^2 igual a 0,983.

Um fato curioso a ser notado é que o modelo de Freundlich obteve valor de coeficiente de correlação acima de 0,99 e um alto valor da constante K_F , a qual indica a capacidade da sorção, mas também apresentou um alto valor da constante n , a qual indica que um valor mais próximo de zero está relacionado à

maior heterogeneidade do sistema. Portanto, um valor de n maior que a unidade parece indicar o não ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.

Para a sorção de cádmio por essa matriz foram obtidos excelentes ajustes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Temkin, com excelentes valores de coeficientes de correlação, acima de 0,997. Para a sorção de cobre houve um ajuste relativo ao modelo de Temkin, o qual apresentou elevado valor da constante B_1 , que está relacionada à quantidade de soluto sorvida, B_1 igual a 7,77, e valor de coeficiente de correlação igual a 0,986. Não foi obtido um bom ajuste ao modelo de Langmuir, apesar do elevado valor de b , igual a 22,99, e de coeficiente de correlação, R^2 igual a 0,990.

A matriz Knmc-1N apresentou um ajuste relativo dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Temkin para sorção de chumbo, conforme dados do Anexo C, mostrando elevado valor de b para o primeiro, igual a 8,26, e bom ajuste de coeficiente de correlação, R^2 igual a 0,997. O valor de KT para o modelo de Temkin foi igual a 945, 2, com R^2 igual a 0,995. Para a sorção de cádmio por esta matriz houve um ajuste mais próximo ao modelo de Langmuir, com valor de b igual a 86,94 e R^2 igual a 0,995, e um ajuste relativo ao modelo de Temkin, o qual mostrou elevado valor de KT , igual a 2998, e o mesmo valor de coeficiente de correlação, igual a 0,995. Comportamento semelhante foi observado para a sorção de cobre por esta matriz.

A matriz Knmc-2N, mostrada na Figura 55, apresentou um excelente ajuste ao modelo de Langmuir para a sorção de chumbo, o qual mostrou valor de b acima da unidade e coeficiente de correlação igual a 0,993. Comportamento semelhante foi observado para a sorção de cádmio e cobre por esta matriz.

A matriz Knmc-3N apresentou um pequeno ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Temkin para sorção de chumbo com elevados valores das constantes b e B_1 , conforme dados da Tabela 14 e das curvas dispostas no Anexo C.

Tabela 14. Dados de sorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a matriz modificada de kanemita.

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
Matriz	N ^s / mmol g ⁻¹	b	r ²	K _F	n	r ²	KT	B1	r ²
HKnmc-1N (Pb)	6,37 ± 0,01	0,45	0,999	3,81	1,77	0,992	1,6	2,16	0,983
HKnmc-1N (Cd)	1,14± 0,03	0,56	0,997	0,40	2,10	0,991	4,5	0,27	0,999
HKnmc-1N (Cu)	2,28± 0,07	22,99	0,990	2,17	1,20	0,998	0,6	7,77	0,986
Knmc-1N (Pb)	1,66± 0,02	8,26	0,997	1,18	5,23	0,985	945,2	0,19	0,995
Knmc-1N (Cd)	0,99± 0,03	86,54	0,995	0,98	6,45	0,999	2998,0	0,12	0,995
Knmc-1N (Cu)	1,10±0,02	486,42	0,998	1,25	5,83	0,982	1476,8	0,17	0,997
Knmc-2N (Pb)	0,72± 0,04	1,50	0,993	0,36	2,22	0,978	13,0	0,16	0,998
Knmc-2N (Cd)	0,32± 0,04	1,89	0,990	0,13	0,86	0,999	2,2	0,19	0,988
Knmc-2N (Cu)	1,12± 0,05	1,29	0,991	0,50	1,32	0,975	7,7	0,31	0,992
Knmc-3N (Pb)	1,58± 0,03	8,40	0,996	0,98	3,36	0,996	24,6	5251,06	0,992
Knmc-3N (Cd)	1,19± 0,01	1,79	0,999	0,78	5,39	0,987	96,8	0,17	0,997
Knmc-3N (Cu)	3,53± 0,04	5,42	0,995	1,00	1,02	0,998	2,9	1,44	1,000
Knmc-1S (Cd)	1,08± 0,07	0,25	0,989	0,18	1,28	0,998	1,8	0,26	0,994
Knmc-1S (Cu)	0,17± 0,11	6,61	0,974	0,07	0,76	0,999	1,6	0,23	0,999

Para a sorção de cádmio por essa matriz também houve um excelente ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Temkin, os quais mostraram valores das constantes b e KT elevados, iguais a 1,79 e 96,8, respectivamente, e coeficientes de correlação acima de 0,997. Para cobre ocorreu um ajuste relativo ao modelo de Langmuir, o qual apresentou valor de b igual a 5,42 e coeficiente de correlação igual a 0,995.

Para a matriz Knmc-1S não foi possível realizar o ajuste dos dados experimentais a nenhum modelo estudado. Para a sorção de cádmio houve excelentes ajustes aos modelos de Langmuir e Temkin, os quais apresentaram bons valores de coeficiente de correlação. Para a sorção de cobre considera-se que não houve ajuste dos dados experimentais a nenhum modelo em estudo.

Os resultados dos ajustes dos dados experimentais de sorção aos modelos de equilíbrio mostraram que, em geral, houve melhor ajuste aos modelos de Langmuir e Temkin. Assim, deve ser feita uma análise em conjunto das constantes envolvidas no processo para que se chegue a um resultado satisfatório do ajuste a um determinado modelo.

7 – CONCLUSÃO

As matrizes lamelares de magadeíta, kaneíta e kanemita foram sintetizadas com sucesso, e mostraram-se estáveis durante todo o período de estudo. A análise em conjunto das caracterizações por diferentes técnicas evidenciou as características lamelares das mesmas, nas quais a difração de raios X teve fundamental importância, uma vez que mostrou claramente as diferenças significativas em relação ao perfil das matrizes, antes e após modificação química com os reagentes silanos, possibilitando o cálculo da maior distância organizada, caracterizada pelo pico da distância basal, d_{001} . Outra técnica de grande importância foi a ressonância magnética nuclear de núcleos de silício e carbono, que evidenciaram a incorporação dos agentes silanos nas estruturas das matrizes, permitindo, assim a sequência das aplicações.

O principal objetivo das modificações realizadas nas estruturas das matrizes lamelares foi o aumento na reatividade das mesmas, para a utilização nos processos de sorção de metais e corantes de solução aquosa, tendo o primeiro maior foco nesse estudo. Tais modificações também puderam ser constatadas através da análise qualitativa dos espectros na região do infravermelho, os quais mostraram a presença das bandas dos grupos orgânicos de interesse. Os compostos modificados apresentaram, em geral, aumento na estabilidade térmica em relação aos seus precursores, o que pôde ser constatado através das suas decomposições em temperaturas mais elevadas nas análises térmicas desses materiais. Essa é, também, uma vantagem na utilização desses materiais modificados que agem como poderosos sorventes descontaminantes, os quais mostraram-se eficientes nos processos de sorção de chumbo, cádmio e cobre de solução aquosa.

Deve-se salientar que para a descontaminação por metais pelos materiais sorventes em estudo, a matriz Mag-1S apresentou maior eficiência na remoção de chumbo com valor máximo sorvido (N^s) igual a $1,54 \pm 0,12 \text{ mmol g}^{-1}$. A HKni-3N foi

mais eficiente na remoção de cádmio e cobre de solução aquosa, com valores de N^s iguais a $2,28 \pm 0,05$ e $9,68 \pm 0,11$ mmol g⁻¹, respectivamente. Os efeitos energéticos demonstraram que os processos de sorção correspondem a reações espontâneas, observados pela negativa energia de Gibbs, e os valores termodinâmicos de entalpia exotérmica e entropia positiva denotaram um processo favorável de sorção.

Para a sorção dos corantes azul de metileno e azul brilhante pela Mag-1S considera-se uma maior quantidade sorvida do primeiro, devido à intensa interação eletrostática da superfície aniônica sorvente com cátion nitrogenado do corante. O inverso ocorre para a superfície positiva da Hkni com a carga negativa do corante azul brilhante. Considera-se o processo de sorção de corantes pelas matrizes organofuncionalizadas facilitado, o qual apresentou, também, valores satisfatórios de coeficientes de correlação.

A intercalação de aminas alifáticas com um a quatro átomos de carbono nas matrizes ácidas de kaneíta e kanemita foi confirmada especialmente pelas difrações de raios X realizadas, as quais mostraram o aumento da distância basal das matrizes precursoras. A determinação da quantidade intercalada, através da titulação ácido-base, mostrou que a quantidade de aminas inseridas nos espaços interlamelares diminui com o aumento da cadeia carbônica das moléculas convidadas, mostrando que quanto mais volumosa a molécula convidada menor o teor de inserção das aminas, o que dificulta a interação do centro básico amino com os silanóis da superfície.

A sorção de metais pelas matrizes de magadeíta, kaneíta e kanemita mostrou diferentes comportamentos relacionados aos ajustes dos dados experimentais aos modelos de regressão linear de Langmuir, Freundlich e Temkin estudados, nos quais é válido salientar que em geral houve melhor ajuste aos modelos de Langmuir e Temkin. Os resultados sugerem, também, que deve ser feita uma análise em conjunto das constantes envolvidas no processo para que se chegue a um resultado satisfatório do ajuste a um determinado modelo.

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se considerar que os ácidos silícicos modificados são materiais sorventes em potencial para serem

aplicados em processos de descontaminação de águas contendo os íons metálicos estudados, Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , como também os corantes AM e AB.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Alberti, G., Bein, T., Eds. Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol 7, 1st Ed, chap. 1, Italy, 1996.
- 2 – Pinnavaia, T.J., Beall, G. W., Polymer-Clay Nanocomposites, chap. 1, John Wiley & sons, New York.
- 3 – Blaison, C. E., Michot, L. J., Humbert, B., Pelletier, M., Villieras, F., Caillerie, J. B. E., J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 730.
- 4 – Ijdo, W. L., Pinnavaia, T. J., J. Solid State Chem., 139 (1998) 281.
- 5 – Franklin, K. R., Almond, G. G., Harris, R. K., J. Mater. Chem., 7 (1997) 681.
- 6 – Kosuge, K., Tsunashima, A., Langmuir, 12 (1996) 1124.
- 7 – Solin, S. A., Hines, D. R., Colloids surf. A, 179 (2001) 195.
- 8 – Dietzel, M., Geochim. Cosmochim. Acta, 64 (2000) 3275.
- 9 – Kalvachev, Y., Kytin, V. K., Todorova, K., Tenchev, K., Kadinov, G., Appl. Catal., B, 66 (2006) 192.
- 10 – Sebag, D., Verrecchia, E. P., Lee, S. J., Durand, A., Sedimen. Geol., 139 (2001) 15.
- 11 – Wang, Y. R., Wang, S. F., Chang, L. C., Appl. Clay Sci., 33 (2006) 73.
- 12 – Ozawa, K., Nakao, N., Cheng, Z., Wang, D., Osada, M., Okada, R., Saeki, K., Itoh, H., Iso, F., Mater. Lett., 63 (2009) 366.
- 13 – Prado, A.G.S., Moura, A. O., J. Colloid Interface Sci., 330 (2009) 392.
- 14 – Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (2006) 95.
- 15 – Airoidi, C., Macedo, T. R., Microporous Mesoporous Mater., 94 (2006) 81
- 16 – Airoidi, C., Macedo, T. R., Microporous Mesoporous Mater., 128 (2010) 158.
- 17 – Wang, S.J., Wang, S.F., Lin, M. L., Shieh, Y. N., Wang, Y. R., Ceramics International, 33 (2007) 681.
- 18 – Airoidi, C., Lazarin, A. M., J. Chem. Thermodynamics, 41 (2009) 21.

- 19 - Airoidi, C., Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Ruiz, V. S. O., Macedo, T. R., *J. Colloid Interface Sci.*, 336 (2009) 398.
- 20 – Airoidi, C., Petrucelli, G. C., Meirinho, M. A., Macedo, T.R., *Thermochim. Acta*, 450 (2006) 16.
- 21 - Kwon, O. Y., Jeong, S. Y., Suh, J. K., Jin, H., Lee, J. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 180 (1996) 269.
- 22 – Airoidi, C., Ruiz, V. S. O., Petrucelli, G. C., *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 2338.
- 23 - Villa, A. L. P., Alarcón, E., Montes, C. C., *Catal. Today*, 107 (2005) 942.
- 24 - Kato, C., Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988
- 25 – Knowles, J. A., Apperley, D. C., Hudson, M. J., Keene, M. T. J., *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 577.
- 26 – Schwieger, W., Selvam, T., Bandarapu, B., Mabande, G. T. P., Toufar, H., *Microporous Mesoporous Mater.*, 64 (2003) 41.
- 27 – Chikazawa, M., Toriya, S., Kobayashi, S., Takei, T., Fuji, M., Watanabe, T., *Colloid Polymer Sci.*, 281 (2003) 1121
- 28 – Kuroda, K., Shimojima, A., Mochikuki, D., *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3603.
- 29 – Gies, H., Vortmann, S., Rius, J., Marler, B., *Eur. J. Mineral*, 11 (1999) 125.
- 30 - Takahashi, N., Tamura, H., Mochizuki, D., Kimura, T., Kuroda, K., *Langmuir*, 23 (2007) 10765.
- 31 – Gies, H., Borowski, M., Kovalev, O., *Microporous Mesoporous Mater.*, 107 (2008) 71.
- 32 – Ogawa, M., Miyamoto, N., Kawai, R., Kuroda, K., *Appl. Clay Sci.*, 19 (2001) 39.
- 33 – Kadokawa, J. I., Kuwahara, T., Tagaya, H., *Inorg. Chem. Commun.*, 4 (2001) 63.
- 34 – Ogawa, M., Okutomo, S., Kuroda, K., *Appl. Clay Sci.*, 15 (1999) 253.
- 35 – Ogawa, M., Isoda, K., Kuroda, K., *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1702.
- 36 – Chikazawa, M., Toriya, S., Tamura, Y., Takei, T., Fuji, M., Watanabe, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 255 (2002) 171.

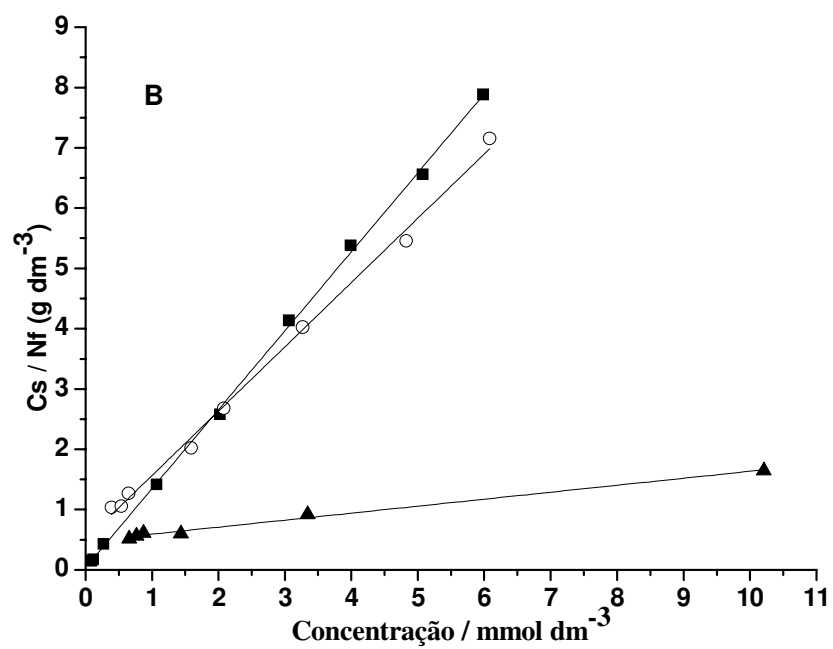
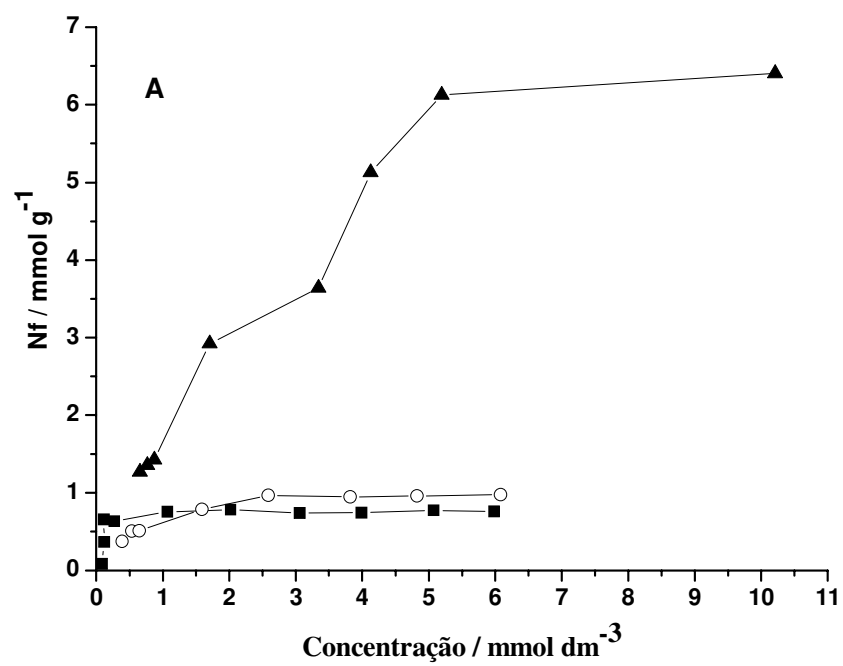
- 37 – Yinghuai, Z., Kooli, F., Mianhui, L., Alshahateet, S. F., Chen, F., J. Phys. Chem. Solids, 67 (2006) 926.
- 38 – Airoidi, C., Oliveira, F. J. V. E., Silva Filho, E. C. da, Melo Jr., M. A., Surf. Sci., 603 (2009) 2200.
- 39 – Viana, R. R., Guerra, D., L., Pinto, A. A., Airoidi, C., J. Solid State Chem., 181 (2008) 3374.
- 40 – Mishra, B. K., Jal, P. K., Talanta, 62 (2004) 1005.
- 41 - Erdemoglu, M., Sayilkan, H., Erdemoglu, S., Sener, S., Sayilkan, F., Akarsu, M., J. Colloid Interface Sci., 275 (2004) 530.
- 42 – Moreira, J. C. A., Espinola, J. G. P., Oliveira, S. F., Lemus, W. E. S., Souza, A. G., Airoidi, C., Colloids Surf. A, 166 (2000) 45.
- 43 – Airoidi, C., Dey, R. K., Oliveira, F. J. V. E., Colloids Surf. A, 324 (2008) 41.
- 44 - Airoidi, C., Dey, R. K., Patnaik, T., Singh, V. K., Swain, S. K., Melo Jr, M. A. de, Solid State Sci., 12 (2010) 440.
- 45 –Shanks, B.H., Hruby, S.L., J. Catal., 263 (2009) 181.
- 46 – Espínola, J. G. P., Airoidi, C., Gushiken, Y., Colloids Surf., 17 (1986) 317.
- 47 – Airoidi, C., Arakaki, L. N. H., Polyhedron, 19 (2000) 367.
- 48 - Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., Polyhedron, 20 (2001) 929.
- 49 – Viana, R. R., Guerra, D. L., Pinto, A. A., Airoidi, C., Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 539.
- 50 - Viana, R. R., Guerra, D. L., Pinto, A. A., Souza, J. A., Airoidi, C., J. Hazard. Mater., 166 (2009) 1550.
- 51 – Kamyia, H., Iijima, M., Sato, N., Lenggoro, I. W., Colloids Surf. A, 352 (2009) 88.
- 52 – Chandra, G., Chatterjee, S. K., Bhattacharjee, I., J.Hazard. Mater., 175 (2010) 117.
- 53 – Jha, B., Basha, S., Murthy, Z.V.P., Ind. Chem. Res., 47 (2008) 980.
- 54- Airoidi, C., Guerra, D. L., Pinto, A. A., Viana, R.R., J. Hazard. Mater., 171 (2009) 514.

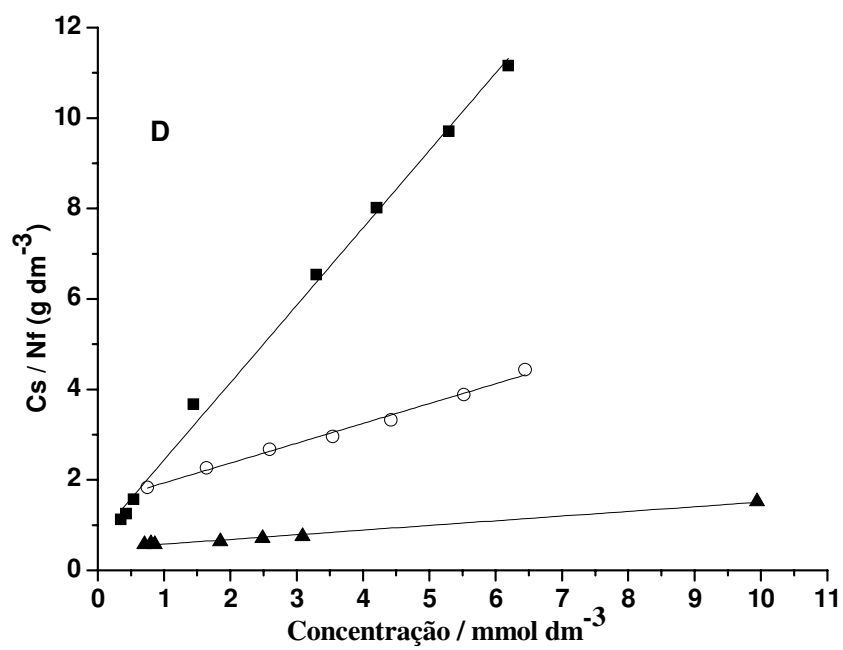
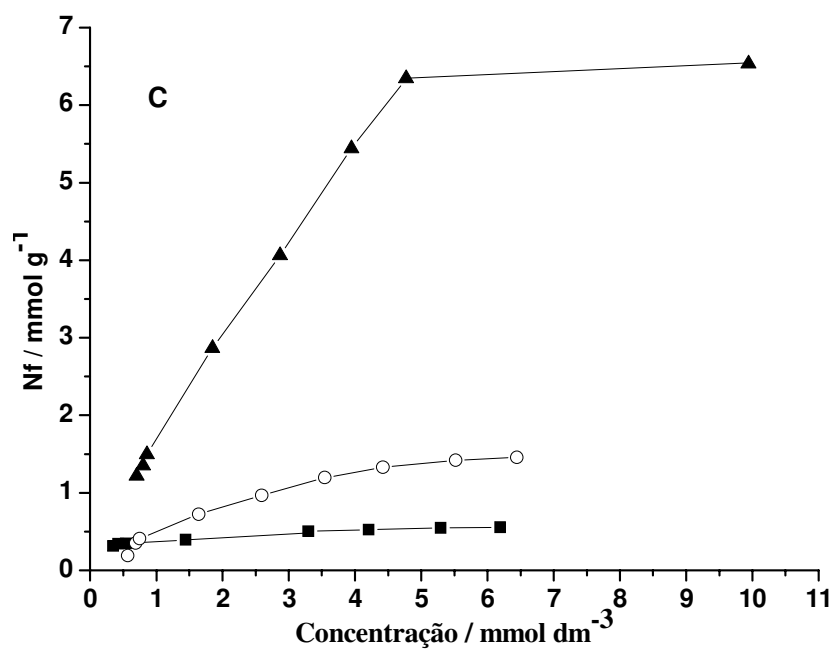
- 55 - Airoidi, C., Guerra, D. L., J. Solid State Chem., 181 (2008) 2507.
- 56 – Vieira, E. F. S., Santos, E. A. dos, Pagano, R. L., Simoni, J. A., Airoidi, C., Cestari, A. R., Colloids Surf. A, 201 (2002) 275.
- 57 – Airoidi, C., Critter, S., Geoderma, 111 (2003) 57.
- 58 – Airoidi, C., Guerra, D. L., Oliveira, H. C. P., Costa, P. C. C., Viana, R. R., Catena, 82 (2010) 35.
- 59 - Viana, R. R., Guerra, D. L., Airoidi, C., Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 20.
- 60 – Airoidi, C., Guerra, D. L., Lemos, V. P., Angélica, R. S., Colloids Surf. A, 322 (2008) 79.
- 61 – Airoidi, C., Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Simoni, J. A., Thermochim. Acta, 348 (2000) 25.
- 62 – Airoidi, C., Sales, J. A. A., Thermochim. Acta, 427 (2005) 77.
- 63 – Airoidi, C., Fonseca, M. G. da, Mater. Res. Bull., 36 (2001) 277.
- 64 – Airoidi, C., Pavan, F. A., Lima, I. S., Benvenutti, E. V., Gushikem, Y., J. Colloid Interface Sci., 275 (2004) 386.
- 65 - Alfaya, A. A. S., Rocha, C. G., Zaia, D. A. M., Alfaya, R. V. S., J. Hazard. Mater., 166 (2009) 383.
- 66 – Jiang, Y., Wu, Z., You, L., Xiang, H., J. Colloid Interface Sci., 303 (2006) 346.
- 67 –Crini, G. Gimbert, F., Crini, N. M., Renault, F., Badot, P. M., J. Hazard. Materials, 157 (2008) 34.
- 68 – Wu, J. Y., Kuo, C. Y., Wu, C. H., J. Colloid Interface Sci., 327 (2008) 308.
- 69 – Airoidi, C., Vieira, A. P., Santana, S. A. A., Bezerra, C. W. B., Silva, H.A. S., Chaves, J. A. P., Melo, J. C. P., Silva Filho, E. C., J. Hazard. Mater., 166 (2009) 1272.
- 70 – Cestari, A. R., Anjos, F. S. C., Vieira, E. F. S., J. Colloid Interface Sci., 253 (2002) 243.
- 71 - Silva, E. S., Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., J. Colloid Interface Sci., 297 (2006) 22.
- 72 - P. W. Atkins, "Physical chemistry" Oxford University Press, 4^a ed., New York, 1994.

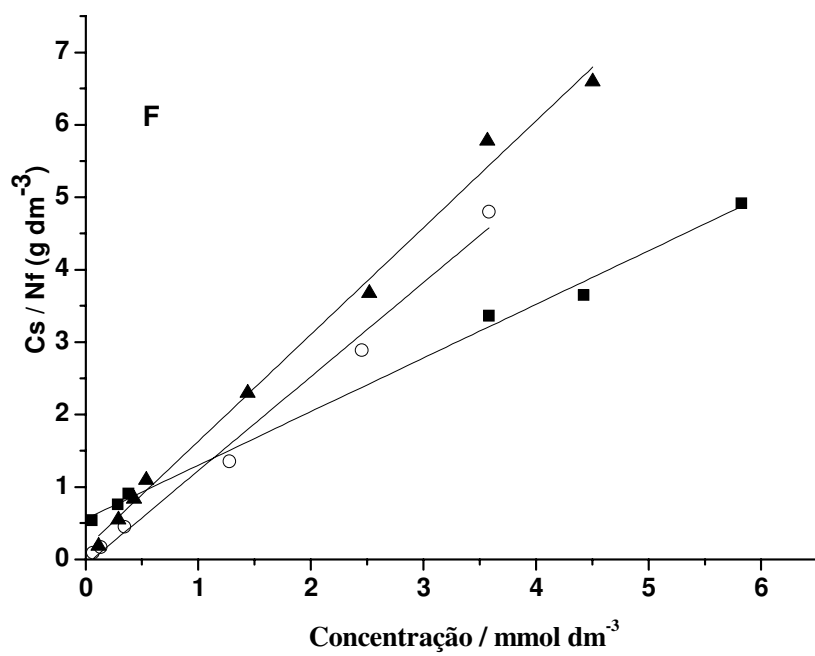
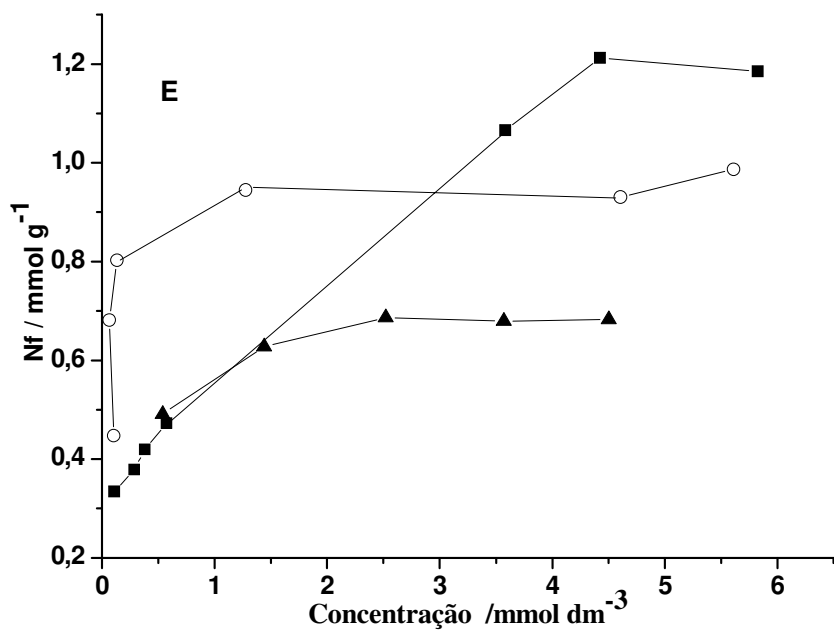
- 73 – Ye, Z. F., Zhang, Y., Li, Y., Yang, L. Q., Ma, X. J., Wang, L. Y., J. Hazard. Mater., 178 (2010) 1046.
- 74 - Porter, J. F., McKay, G., Allen, S. J., J. Colloid Interface Sci., 280 (2004) 322.
- 75 – Duman, O., Ayran, E., Chem. Eng. J., 156 (2010) 70.
- 76 – Margaritis, A., Lan, Q., Bassi, A. S., Zhu, J. X., Chem. Eng. J., 81 (2001) 179.
- 77 – Hernández, E. G., Chavelas, E. A., Zubillaga, R. A., Pulido, N. O., Biophys. Chem., 120 (2006) 10.
- 78 – Sorlie, M., Karlsen, V., Heggset, E. B., Thermochim. Acta, 501 (2010) 119.
- 79 - Doyle, M. L., Anal. Biotechnol, 8 (1997) 31.
- 80 – Poon, G. M. K., Anal. Biochem., 400 (2010) 229.
- 81 - Guerra, D. L., Airoidi, C., Viana, R. R., J. Hazard. Mater., 163 (2009) 1391
- 82 – Mishra, I. M., Ogarwal, N. K., Srivastava, V. C., Colloids Surf., 264 (2005) 17.
- 83 - Kwon, O. Y., Jeong, S. Y., Suh, J. K., Ryu, B. H., Lee, J. M., J. Colloid Interface Sci., 177 (1996) 677
- 84 - Lizarin, A. M., Airoidi, C., J. Chem. Thermodynamics, 37 (2005) 243.
- 85 - Wang, L., Wang, A., J. Hazard. Mater., 160 (2008) 173.
- 86 - Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Santos, E. B., Dias, F. S., J. Colloid Interface Sci., 289 (2005) 42.
- 87 - Arakaki, L. N. H, Fonseca, M. G, Silva Filho, E. C., Alves, A. P. M., Sousa, K. S., Silva, A. L. P., Thermochim. Acta, 450 (2006) 12.
- 88 –Airoidi, C., Guerra, D. L., J. Hazard. Mater., 159 (2008) 412.
- 89- Sousa, K. S., Guerra, D. L., Airoidi, C., Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5157.
- 90 - Crouch, S. R., Skoog, D. A., Holler, F. J., Princípios de Análise Instrumental, 6 edição, Bookman, capítulo 12, Porto Alegre, 2009.
- 91 - Dolphin, D; Wick, E. A., Tabulation of Infrared Spectral Data, John Wiley & Sons, USA, 1976, 23-58.
- 92 – Emmerich, K., Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G., Appl. Clay Sci., 44 (2009) 95.

- 93 - - Bayramoglu, G., Kaya, M., Arica, M. Y., Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 2323.
- 94 - Zachariou, M.; Hearn, M. T. W., J. Chromatogr., A, 890 (2000) 95.
- 95 - Songstad, J., Pearson, R. G., J. Am. Chem. Society, 89 (1967) 1827.
- 96 – Lopes, E. C. N., Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Pinto, A. A., J. Colloid Interface Sci., 292 (2005) 363.
- 97 – Ofomaja, A., E., Process Biochem., 42 (2007) 16.
- 98 – Gonga, R., Zhonga, Keding, Hua, Y., Chenb, J., Zhu, G., J. Environ Manag 88 (2008) 875.
- 99 – Janoss, P., Coskun, S., Pilarová, V., Rejnek, J., Biores. Technol., 100 (2009) 1450.
- 100 – Airoidi, C., Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E., J. Colloid Interface Sci., 315 (2007) 426.
- 101 – Airoidi, C., Guerra, D. L., Leidens, V. L., Viana, R. R., J. Hazard. Mater., 180 (2010) 683.
- 102 – Jones, C. J., A Química dos Elementos dos Blocos d e f, Bookman, 2002, Porto Alegre.
- 103 –Airoidi, C., Chagas, A. P., Polyhedron, 8 (1989) 1093.
- 104 –Silva, J. M. V., Mesquita, M. E., Geoderma, 106 (2002) 219.
- 105- Ueda, I., kanô, F., Abe, I., Kamaya, H., Surf. Sci., 467 (2000) 131.
- 106 –Airoidi, C., Fonseca, M.G., Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Santos, L. C. R., Souza, A. G., Colloids Surf., 133 (1998) 205.
- 107 – Airoidi, C., Silva Filho, E. C. da, de Melo, J. C. P., Carbohydr Res., 341 (2006) 2842.
- 108 – Airoidi, C., de Melo, J. C. P., Silva Filho, E. C. da, Santana, S. A. A., Colloids Surf. A, 346 (2009) 138.
- 109 – Anzano, J. M., Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Zaman, W., U., Anwar, S., J. Hazard. Mater., 171 (2009) 797.
- 110 – Gayatri, S. L., Ahmaruzzaman, M., Chem. Eng. J., 158 (2010) 173.

Anexo A
(Sorção de Metais)







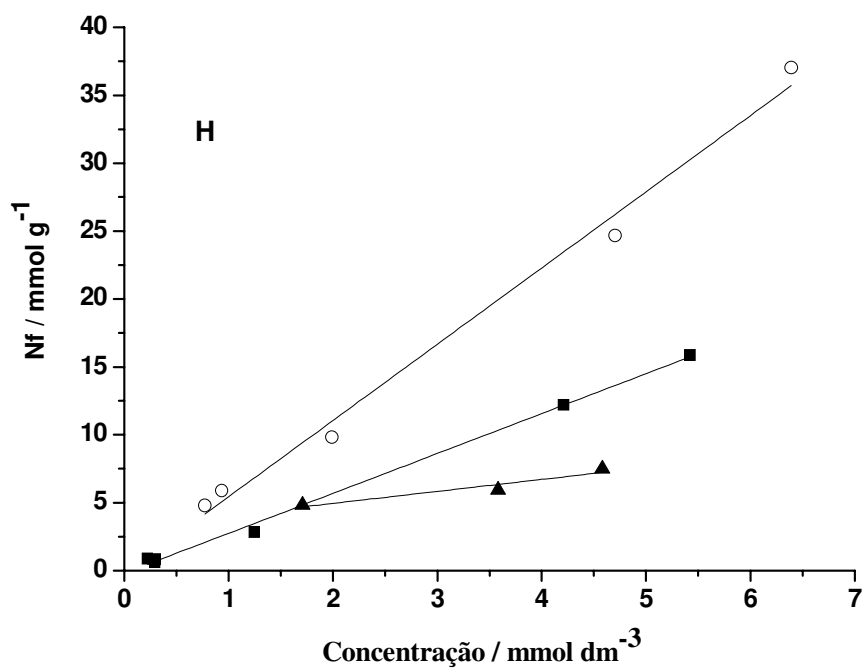
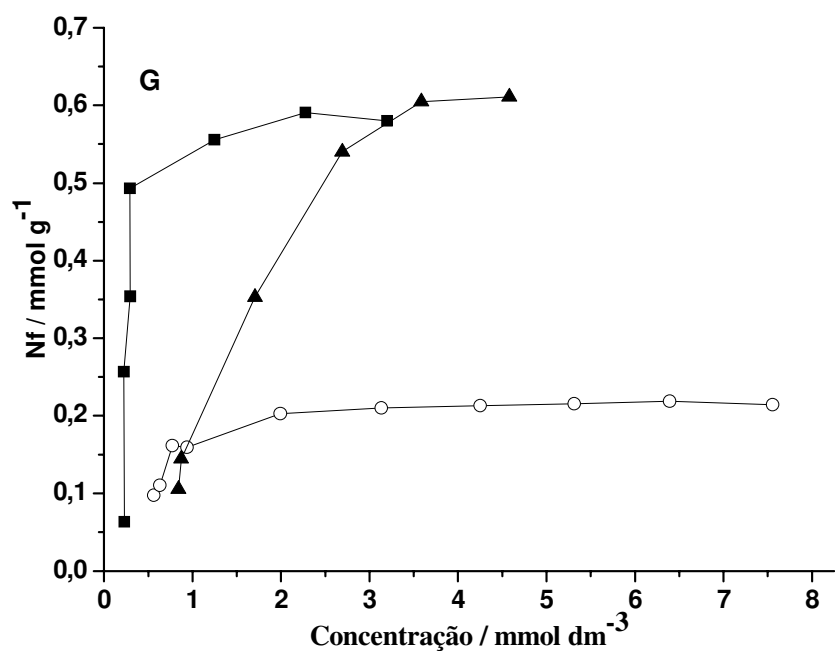
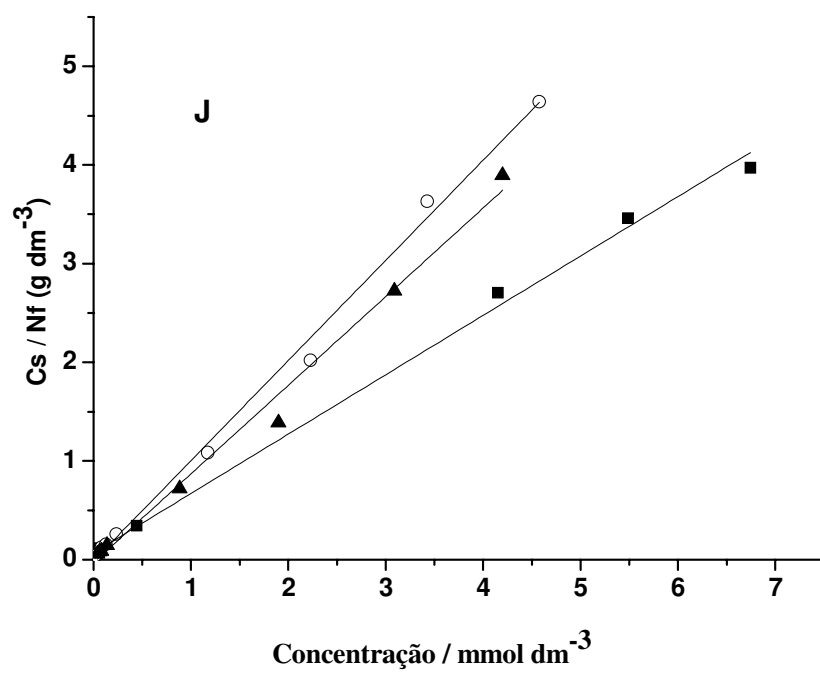
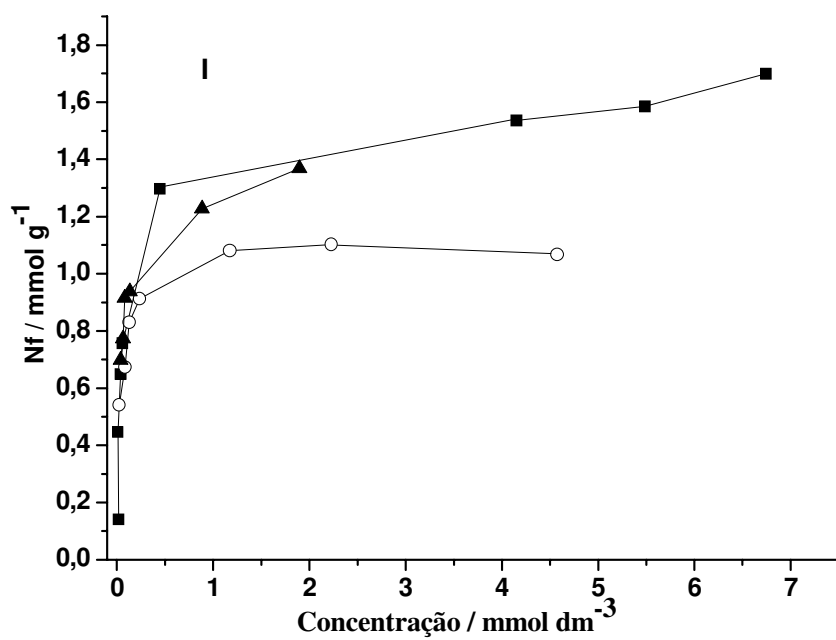
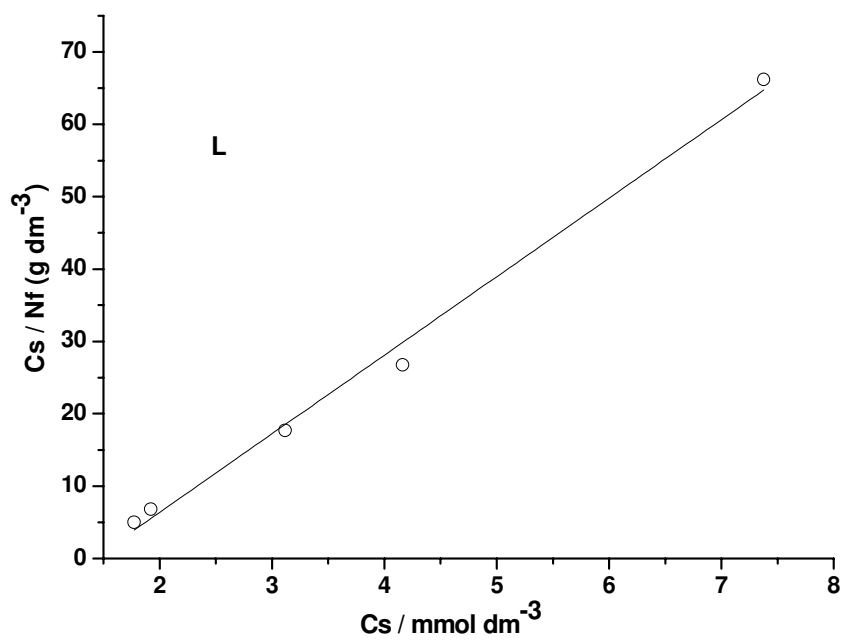
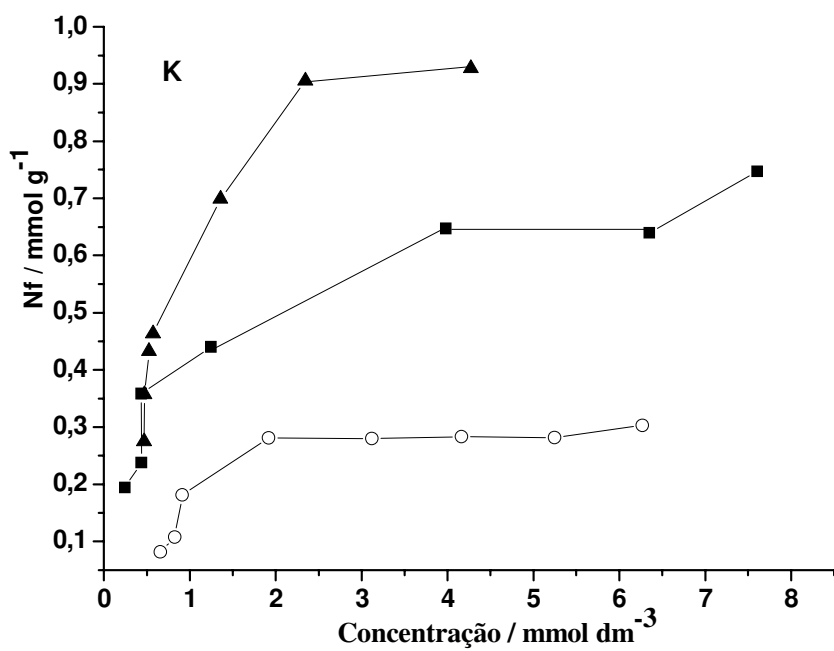
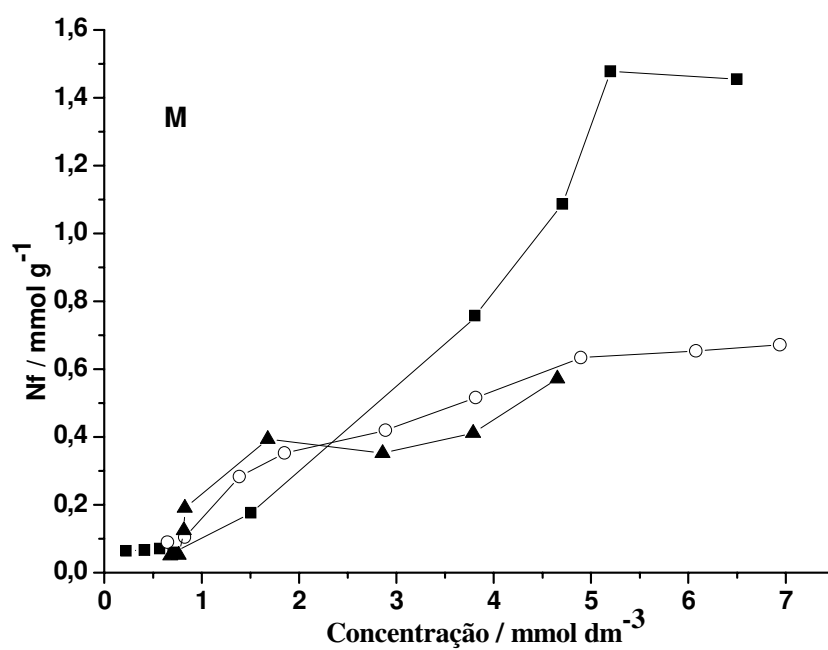
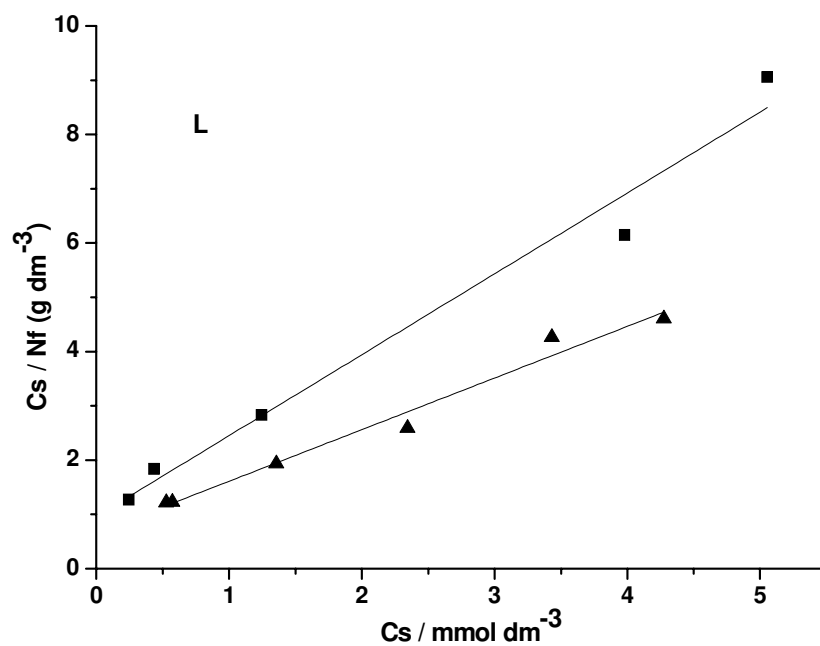


Figura A: Isoterma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pelas matrizes HKni-2N (A, B), HKni-3N (C, D), Knic-1N (E, F) e Knic-3N (G, H).







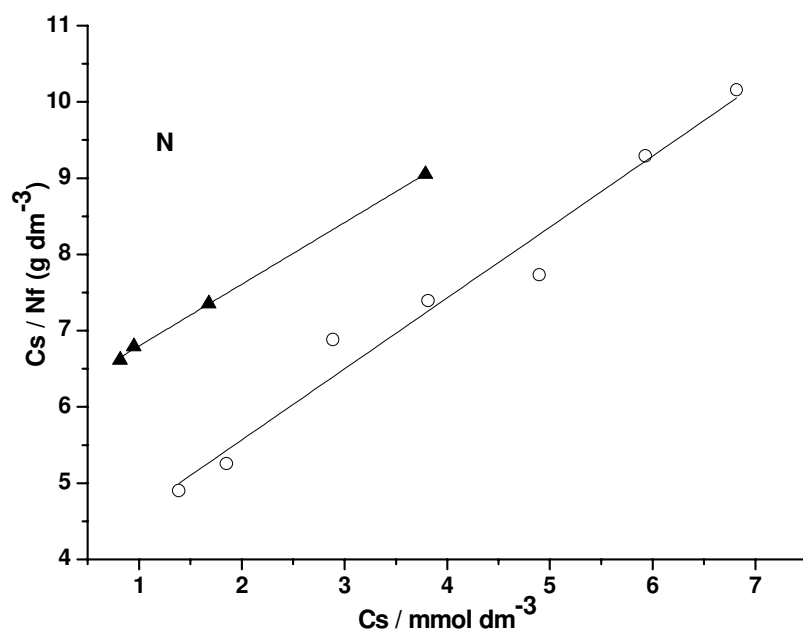
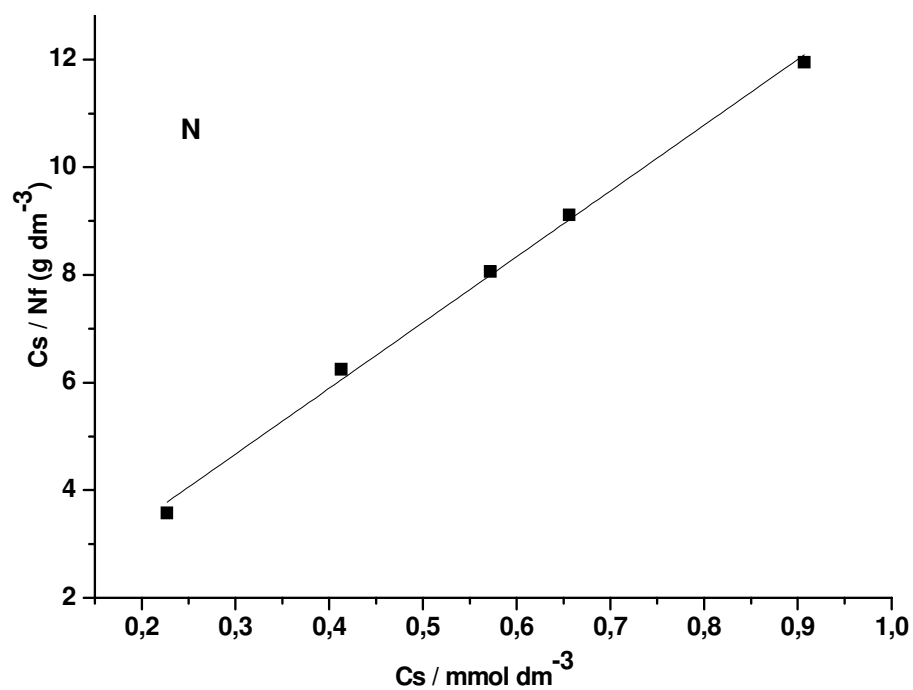
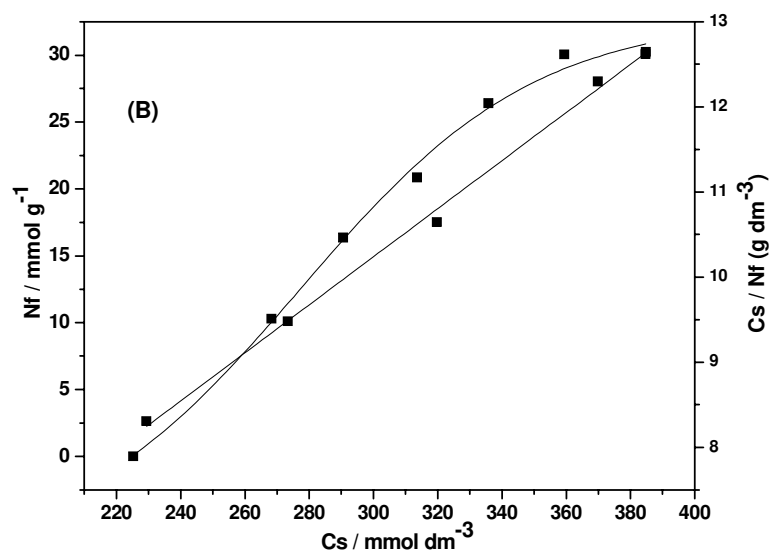
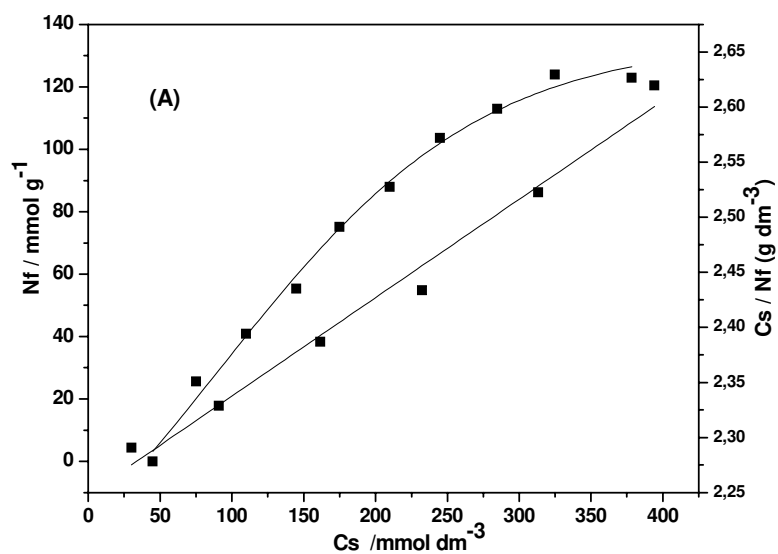
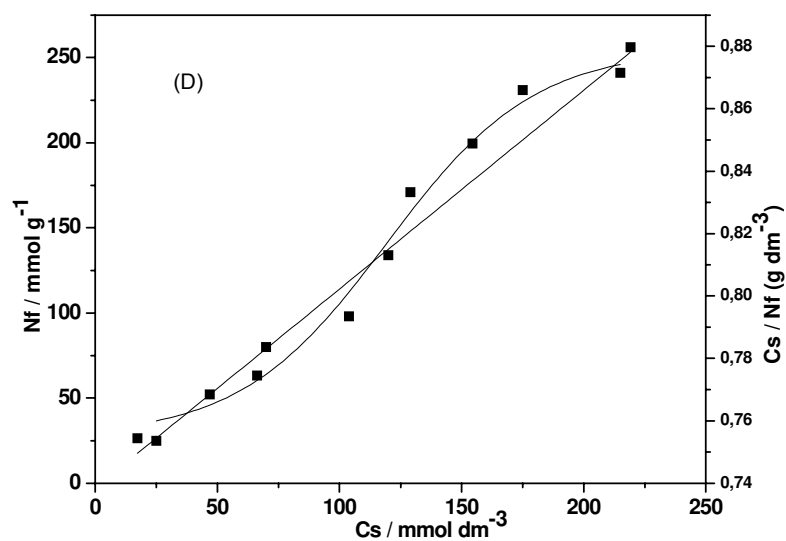
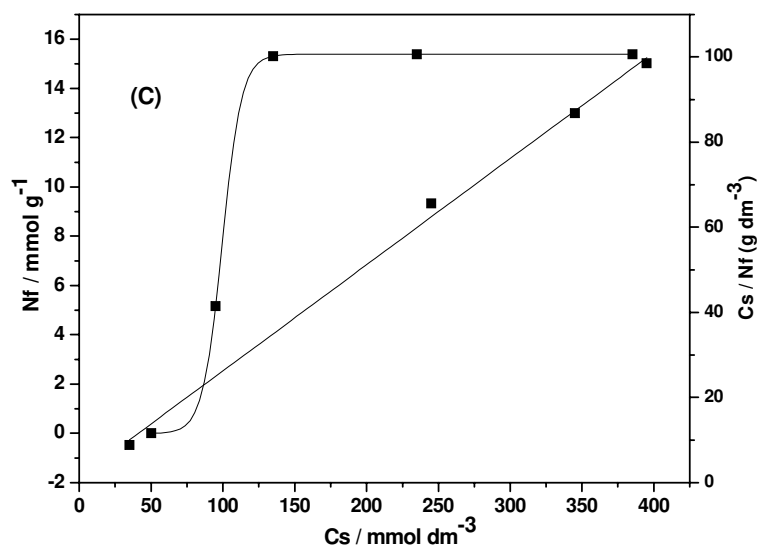


Figura B: Isoterma de concentração e linearização para sorção de Pb (■), Cd (○) e Cu (▲) de solução aquosa pelas matrizes Knmc-1N (I, J), Knmc-2N (K, L), e Knmc-1S (M, N)

ANEXO B
(Aminas)





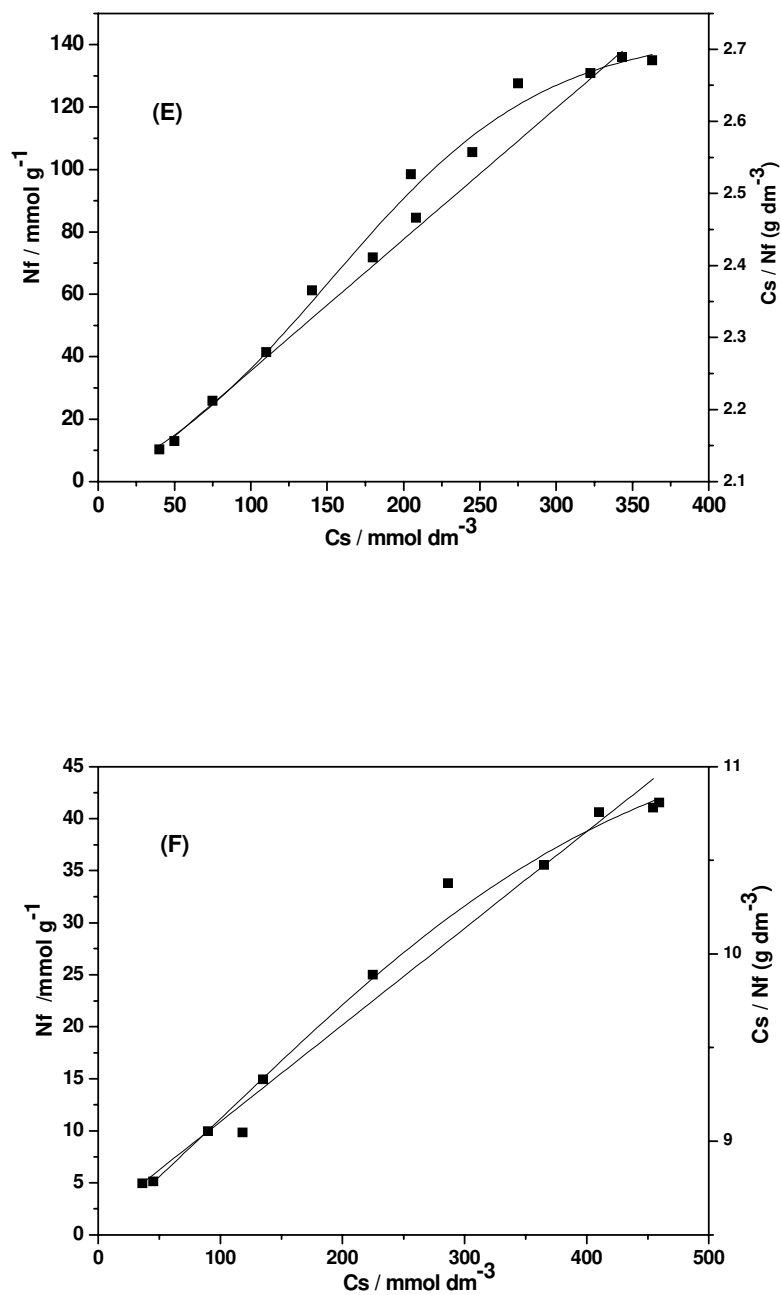
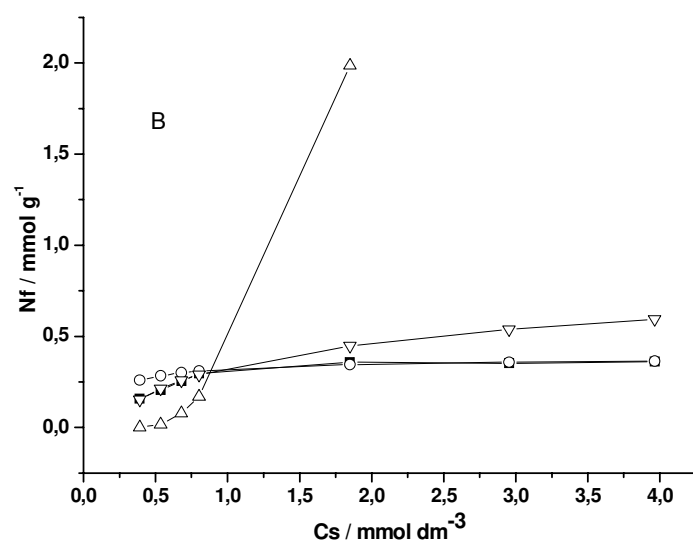
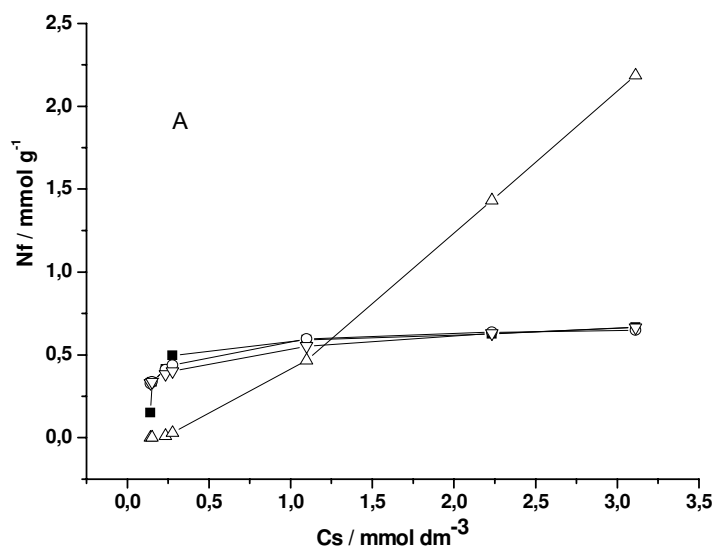


Figura 49: Isotermas de intercalação das aminas e suas respectivas linearizações para as matrizes das matrizes: HKni-2C (A), HKni-3C (B), HKni-4C (C), HKnm-1C (D), HKnm-2C (E), HKnm-3C (F)

Anexo C
(Modelos de Sorção)



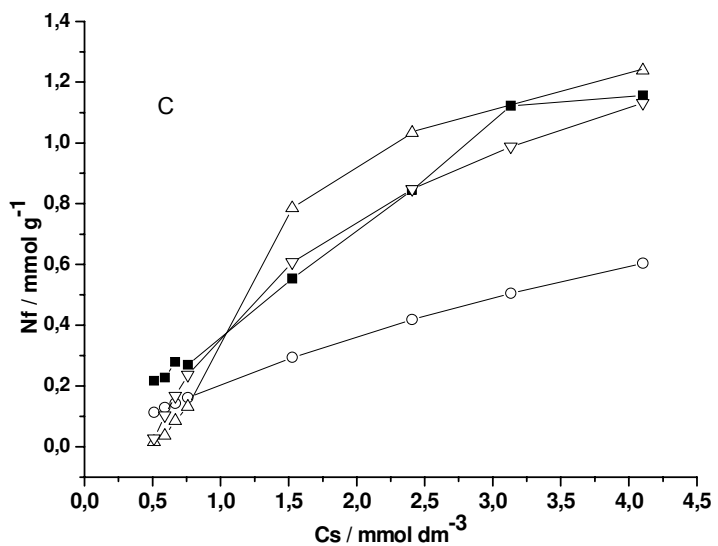
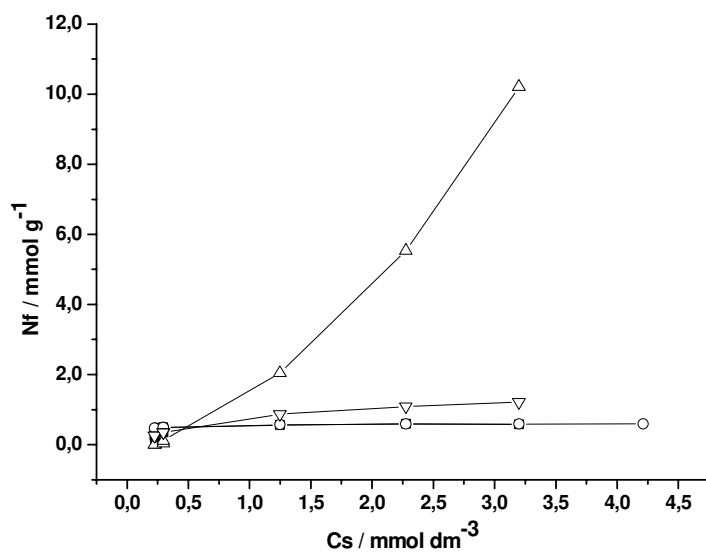


Figura 1. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knic-2N.



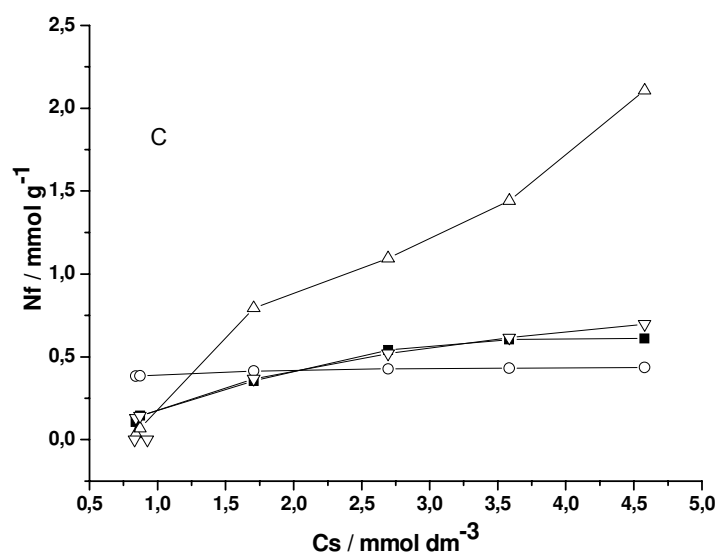
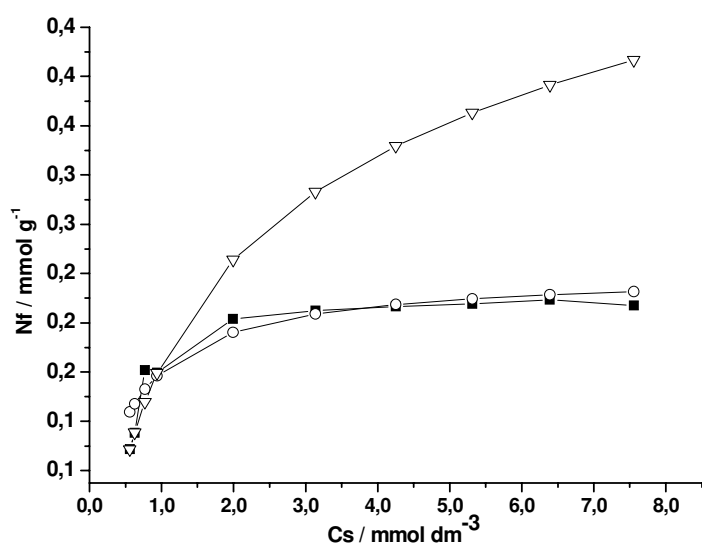
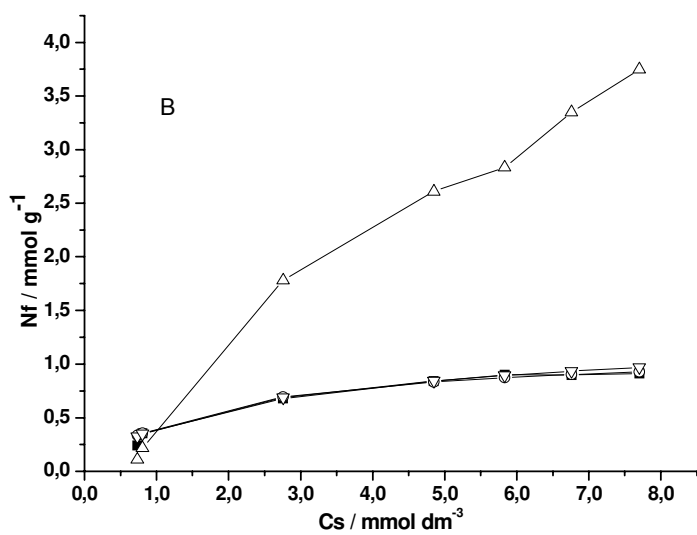
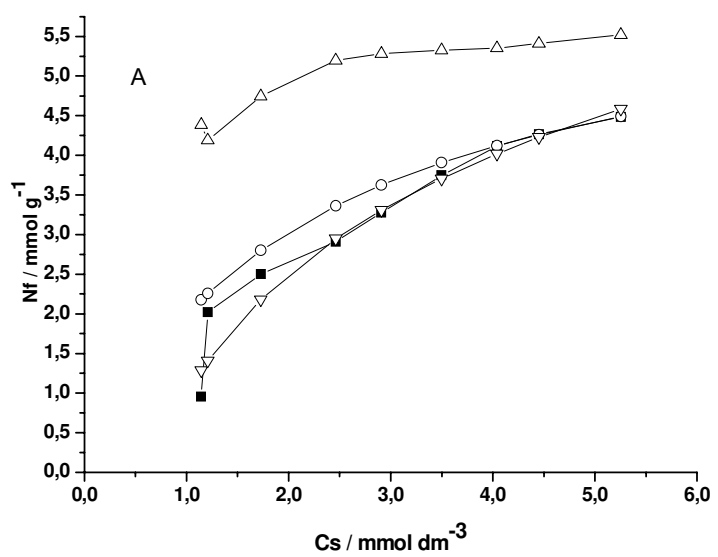


Figura 2. Valores de N_f experimentais ($\blacksquare$) e ajustados aos modelos de Langmuir ($\circ$), Freundlich ($\triangle$) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knic-3N.



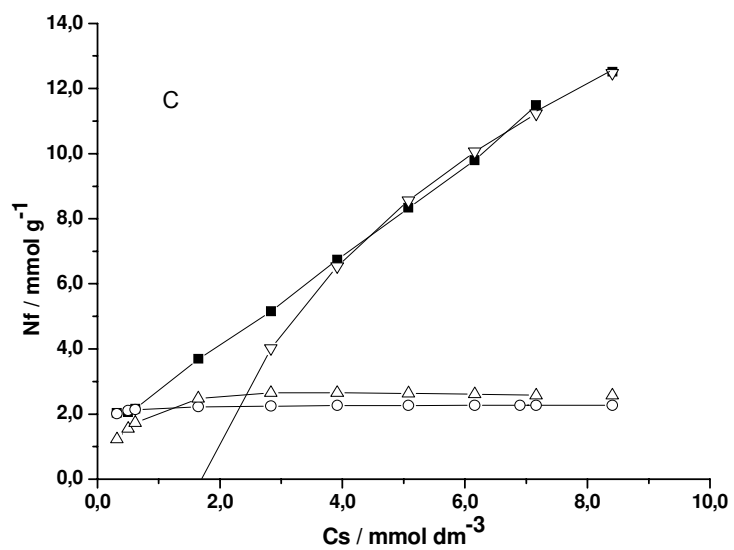
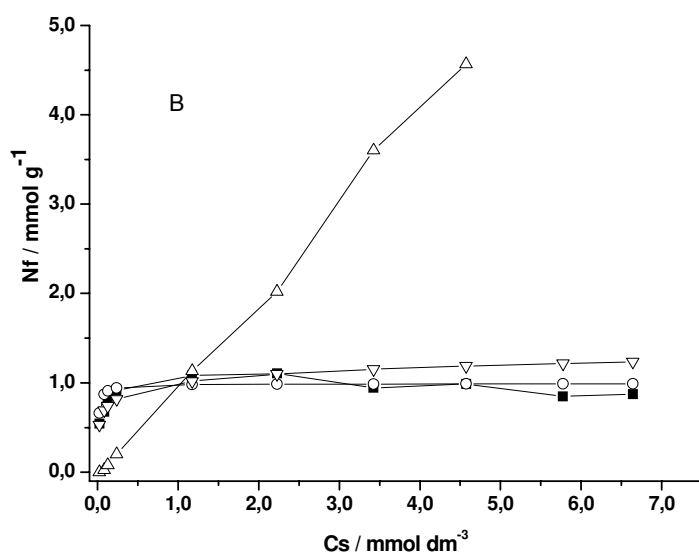
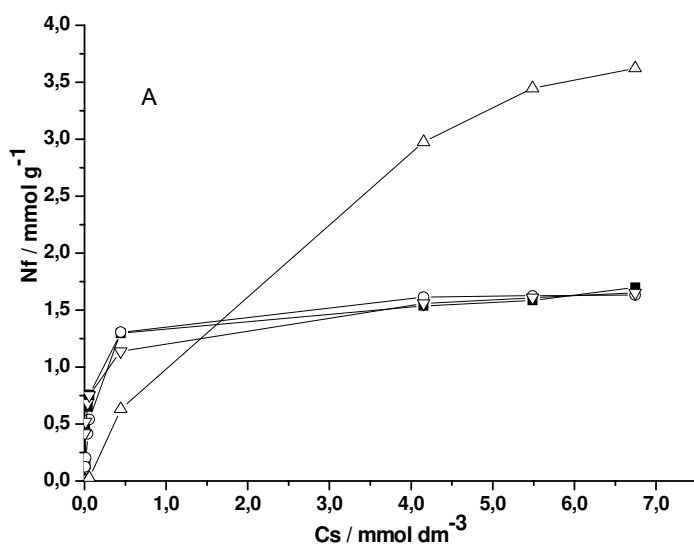


Figura 4. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (△) e Temkin (▽), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela HKnm-1N.



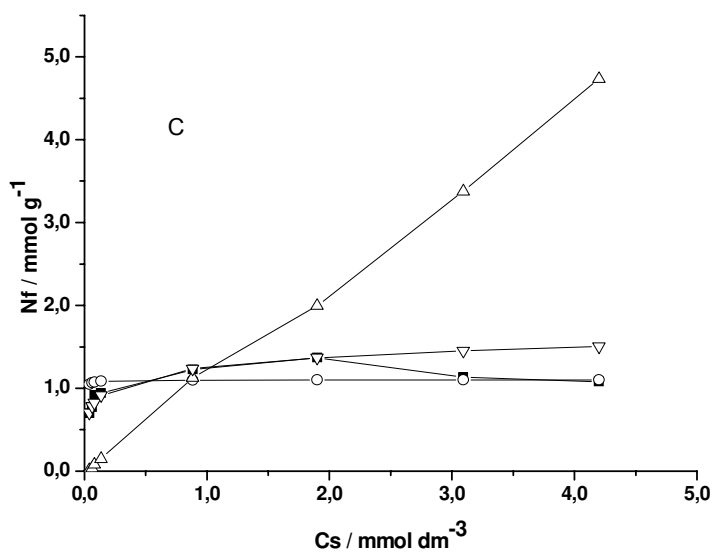
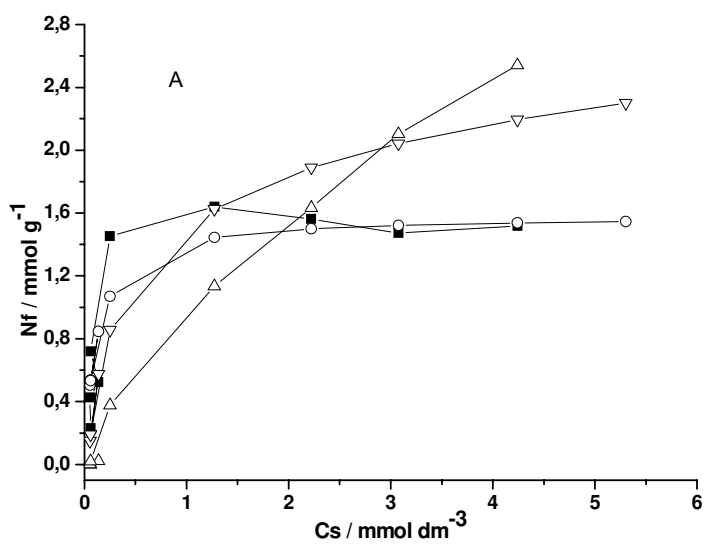


Figura 5. Valores de N_f experimentais ($\blacksquare$) e ajustados aos modelos de Langmuir ($\circ$), Freundlich ($\triangle$) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knmc-1N.



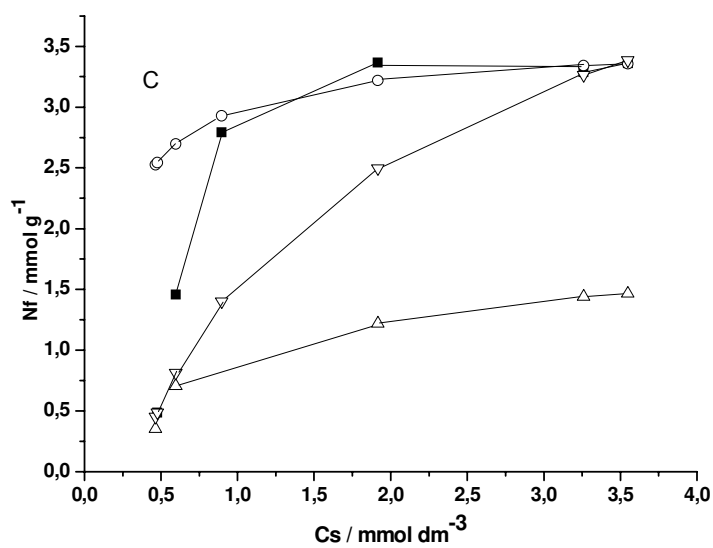
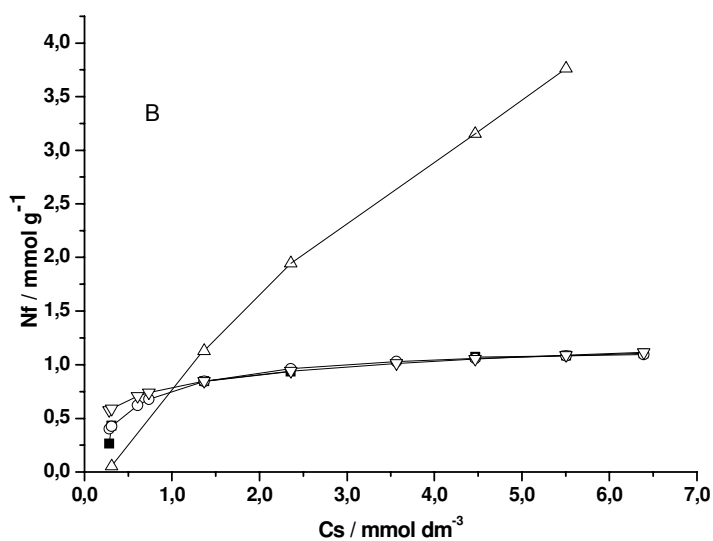


Figura 7. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) Cd^{2+} (B) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knmc-3N.

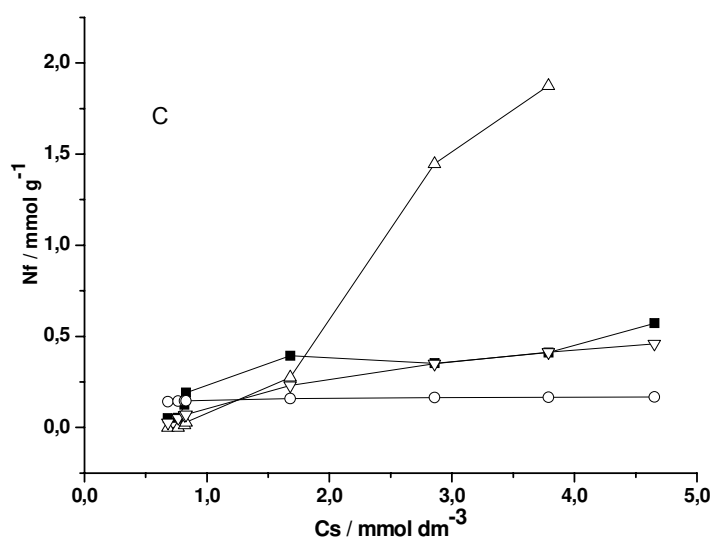
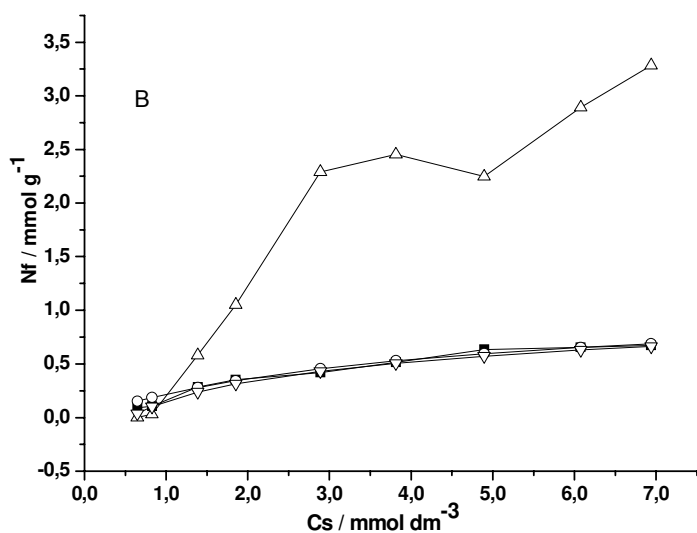


Figura 8. Valores de N_f experimentais (■) e ajustados aos modelos de Langmuir (○), Freundlich (Δ) e Temkin (∇), da sorção de Pb^{2+} (A) e Cu^{2+} (C) de solução aquosa pela Knmc-1S.