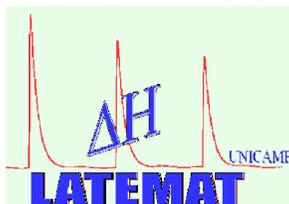




**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**Laboratório de Termoquímica de Materiais**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA  
DE MATERIAIS LAMELARES  
NANOESTRUTURADOS DERIVADOS DE  
MAGADEÍTA**

**TESE DE DOUTORADO**

**CANDIDATO: GIOVANNI CAVICHIOLI PETRUCELLI**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIO AIROLDI**

**CAMPINAS-SP**

**22 DE FEVEREIRO DE 2008**

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

P449s      Petrucelli, Giovanni Cavichioli.  
             Síntese, caracterização e termoquímica de materiais  
             lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta  
             / Giovanni Cavichioli Petrucelli. -- Campinas, SP: [s.n],  
             2008.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Magadeíta. 2. Adsorção. 3. Termoquímica.  
I. Airoidi, Cláudio. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Synthesis, characterization and thermochemistry of nanostructured lamellar materials derivative of magadiite

**Palavras-chaves em inglês:** Magadiite, Adsorption, Thermochemistry

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Claudio Airoidi (orientador), Maria Gardênnia da Fonseca (DQ-UFPA), Ubirajara Pereira Rodrigues Filho (IQSC-USP), Celso Ulysses Davanzo (IQ-UNICAMP), Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 22/02/2008

**Dedico está tese a minha mãe Odenia,  
a minhas irmãs Giancarla e Natália  
e a meu pai João Carlos (in memoriam)**

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Claudio Airoidi pela orientação e paciência na execução deste trabalho.
- Ao Prof. Cajá pelas importantes dicas referentes a parte de adsorção e calorimetria deste trabalho.
- A Maria Suzana pela amizade e auxílio nas mediadas e interpretações do resultados de XANES e EXAFS.
- A linha XAS do LNLS.
- Aos colegas da UFG\Jataí, principalmente ao Prof. Paulo e a Profa Maria Helena que juntos estamos tentando estruturar o curso de Química desta unidade.
- A Profa Adriana UFG\;Jataí (in memorian).
- Aos velhos amigos da casa O2A da moradia da UNICAMP (Dirnei “pinguim”, Emerson “gargamel”, Mauricio “panorama”).
- A todos os amigos do tempo de graduação na UNICAMP
- Ao Prof. Wilson (Jão) pela amizade sincera.
- A todo pessoal antigo e novo do Laboratório A1.
- A Neusa por todo apoio durante toda a sua estada no laboratório.
- Aos técnicos e funcionários do IQ sem os quais nosso trabalho não poderia fluir adequadamente.
- Aos amigos que conquistei em Jataí, principalmente a Renata e o Fernando.
- Aos familiares cuja tese eu dedico.
- Ao programa de Pós-graduação do IQ e a todos que ali trabalham para sustentar sua qualidade.
- Ao CNPq pela bolsa concedida (processo 140287/2002-7).

# CURRÍCULO

**Nome: Giovanni Cavichioli Petrucelli**

Formação acadêmica:

Bacharel em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (1999), mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal de São Carlos (2002), Doutorado em Ciências com área de concentração em Química Inorgânica (atual).

Ocupação atual: Prof. Assistente I do Curso de Química da Universidade Federal de Goiás campus de Jataí (agosto de 2006-atual).

Artigos publicados:

1. Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E. e Airoidi, C., “Mesoporous silica originating from a gaseous ammonia epoxide ring opening and thermodynamic data on some divalent cation adsorptions”, *J. Colloid Interface Sci.*, **315**, 426, (2007).
2. Macedo, T. R., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., “Silicic acid magadiite as host for n-alkyldiamine guest molecule related to the thermodynamics of intercalation”, *Clays and clay minerals*, **55 (2)**, 151, (2007).
3. Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E. e Airoidi, C., “Some features associated with organosilanes grafted by sol-gel process onto synthetic talk-like phyllosilicate”, *J. Colloid Interface Sci.*, **297**, 95, (2006).
4. Ruiz, V. S., Petrucelli, G. C., e Airoidi, C., “Inorganic-organic hybrids derived from lamellar silicic acid kenyaite immobilization to cations removal at the solid/liquid interface”, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2338, (2006).
5. Petrucelli, G. C., Macedo, T. R., Meirinho, M. A., e Airoidi, C., “Crystalline polysilicate magadiite with intercalated alkylmonoamine and correlations involving thermochemical data”, *Thermochimica acta*, **450 (1-2)**, 16, (2006).
6. Lisboa, P. N., Petrcelli, G. C., Vila, C., Paiva, C. O.S, Gama, L., Ortiz, W. A., Longo, E., “Magnetic doping in  $M_xSb_2O_{12}$  spinels (M=Ni and Co)”, *Physica B, Condensed Matter*, **320 (1-4)**, 249, (2002).

7. Farias, R. F., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., "Thermochemical data on adducts of cyclic ureas and copper chloride: the resemblance to biological systems", *Thermochemica acta*, **376 (1)**, 1, (2001).
8. Santos Jr, Petrucelli, G. C. e Airoidi C., "Thermochemistry of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelats of lanthanide group elements", *Polyedron*, **18 (7)**, 969, (1999).
9. Petrucelli, G. C., Kawachi, E. Y., Kubota, L. T. e Bertran, C. A., "Hydroxyapatite-based Electrode: A new sensor for phosphate", *Analytical Communications*, **33 (7)**, 227, (1996).

Resumos e apresentações em congressos:

1. Faria, A. L. D. E., Airoidi, C., Pallareti, V., Petrucelli, G. C. e Assis, M. D., "Epoxidação de alcenos catalizada por uma ferroporfirina ancorada em magadeíta aminofuncionalizada" *29 Reunião anual da SBQ*, Águas de Lindóia, 2006, SBQ PCT 010.
2. Petrucelli, G. C., Francisco, M. S. P. e Airoidi, C., X-ray absorption spectroscopy of C(II) sorption on magadiite funcionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimetoxysilane", *16 Reunião anual de usuários do LNLS*, Campinas, 2006, Livro de resumos, 198.
3. Petrucelli, G. C., Sales, J. A. A., Macedo, T. R. e Airoidi, C., "Interlamelar magadiite silylated with with tetrasulfide moyrte and thermodynamic of cation adsorption, *2<sup>nd</sup> International symposium on calorimetry and chemical thermodynamics*, Campinas, 2006, book of abstracts, 14-OP (apresentação oral).
4. Petrucelli, G. C., Sales, J. A. A., Macedo, T. R. e Airoidi, C., "Interlamelar magadiite silylad of N-alkylmonoamines into magadiite and thermochemical data", *2<sup>nd</sup> International symposium on calorimetry and chemical thermodynamics*, Campinas, book of abstracts, P67.
5. Petrucelli, G. C., Sales, J. A.A. e Airoidi, C., "Termoquímica da adsorção de metais divalentes em magadeíta funcionalizada com 3-trimetoxissililpropildietilenotriamina", *28 Reunião Anual da SQB*, Poços de Caldas, 2005, Livro de resumos, p QM092.

6. Ruiz, V. S. O., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., "Adsorção de metais em ácido silícico lamelar keniaíta funcionalizada com agentes sililantes", *28 Reunião Anual da SQB*, Poços de Caldas, 2005, Livro de resumos, p QM154.
7. Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Macedo, T. R. e Airoidi, C., "Structural features on organosilane groups grafted in talk-like phyllosilicate by sol-gel process", *XII Brazilian meeting on inorganic chemistry, II Joint Brazilian/Italin meeting on inorganic meeting*, São Carlos, 2004, book of abstracts, 319.
8. Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E. e Airoidi, C., "Mesoporous sílica derived from new silylant epoxy grup ammonia incorporated and thermodynamic data on  $M^{2+}$  (M= Co, Ni. Cu. Zn) cation adsorption", ", *XII Brazilian meeting on inorganic chemistry, II Joint Brazilian/Italin meeting on inorganic meeting*, São Carlos, 2004, book of abstracts, 339.
9. Petrucelli, G. C., Sales, J. A. A. e Airoidi, C., "Interlamelar silylation of magadiite with [N-(3-trmethoxysilil)propylethilenediamine]. Thermodinamic data on  $M^{2+}$  (M= Co, Ni, Co, Zn) cations adsorptin from aqueous solution", *XII Brazilian meeting on inorganic chemistry, II Joint Brazilian/Italin meeting on inorganic meeting*, São Carlos, 2004, book of abstracts, 340.
10. Macedo, T. R., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., "Intercalação de dialquilaminas alifáticas em ácido silícico lamelar magadeíta e termoquímica", *27 Reunião Anual da SQB, Congresso Latinoamericano de Química*, Salvador, 2004, Livro de resumos, QI 178.
11. Petrucelli, G. C., Sales, J. A. A. e Airoidi, C., "Termoquímica de adsorção de  $M^{2+}$  (M = Zn, Cd, Hg) no polissilicato lamelar magadeíta funcionalizado com 3-mercaptopropilssilano" *27 Reunião Anual da SQB, Congresso Latinoamericano de Química*, Salvador, 2004, Livro de resumos, QM 200.
12. Merinho, M. A., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., "Termoquímica do composto lamelar sulfato ácido férrico com diaminas alifáticas", *IV congresso de análise térmica e calorimetria. II Congresso Pan-Americano de análise térmica e calorimetria*, Poços de Caldas, 2004, livro de resumos, 128.
13. Petrucelli, G. C., Sales, J. A. A. e Airoidi, C., "Termoquímica de adsorção de metais divalentes na estrutura do polissilicato lamelar magadeíta silanizada com

trimetoxipropilaminossilano”, *IV congresso de análise térmica e calorimetria. II Congresso Pan-Americano de análise térmica e calorimetria*, Poços de Caldas, 2004, livro de resumos, 70.

14. Merinho, M. A., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., “Aspectos estruturais e termoquímica de intercalação de monoaminas alifáticas no polissilicato lamelar magadeíta”, *26 Reunião anual da SBQ*, Poços de Caldas, 2003, livro de resumos, QI037.

15. Petrucelli, G. C., Meirinho, M. A. e Airoidi, C., “Estudo da intercalação de monoaminas alifáticas no polissilicato lamelar magadeíta”, *XV Congresso Brasileiro de ciências de materiais*, Natal, 2002, livro de resumos, 81.

16. Farias, R. F., Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., “Estimativa da entalpia de ligação cobre-biotina utilizando aminas cíclicas”, *1 Pan-American and 2nd Brazilian congress on thermal analysis and calorimetry*, Poços de Caldas, 2000, livro de resumos.

17. Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., “Termoquímica de quelatos 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de lutécio”, *VI Congresso interno de iniciação científica da Unicamp*, Campinas, 1998, Livro de resumos, (apresentação oral).

18. Petrucelli, G. C., Kawachi, E. Y., Kubota, L. T. e Bertran, C. A., “Bastão de hidroxiapatita: Um sensor para fosfato”, *19 Reunião anual da SBQ*, Poços de Caldas, 1996, livro de resumos, QA153.

19. Petrucelli, G. C., Kawachi, E. Y., Kubota, L. T. e Bertran, C. A., “Eletrodo a base de hidroxiapatita em pó: Um sensor para fosfato”, *VIII Encontro nacional de química analítica*, Belo Horizonte, 1995, livro de resumos.

## RESUMO

**Título:** Síntese, caracterização e termoquímica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta

**Autor:** Giovanni Cavichioli Petrucelli

**Orientador:** Prof. Dr. Claudio Airoidi

**Palavras chave:** magadeíta, adsorção, termoquímica

O composto lamelar magadeíta foi hidrotérmicamente sintetizado na forma ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) [Namag], que ao ser tratado com  $\text{HCl}$   $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  gerou [Hmag]. O nanocomposto hidratado ácido silícico lamelar magadeíta [Hmag] ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), foi utilizado na intercalação de alquilaminas polares de fórmula geral  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n=1-6$ ) em solução aquosa. A distância interlamelar ( $d$ ) original da [Hmag] de  $1150 \text{ pm}$ , apresenta aumento com a intercalação, dando correlações com o número de átomos carbonos da amina alifática ( $nc$ ):  $d = [(1313 \pm 15) + 20 \pm 3]nc$ . A quantidade de amina intercalada ( $N_s$ ) diminui com o aumento de  $nc$ :  $N_s = [(5,87 \pm 0,12) - (0,43 \pm 0,03)]nc$ . Os resultados de titulação calorimétrica deram correlações termodinâmicas com a entalpia:  $\Delta_{int}H = -[(24,45 \pm 0,49) - (1,91 \pm 0,10)]nc$  e  $d = [(1576 \pm 16) - (11 \pm 1)]\Delta_{int}H$ . Os valores negativos da energia livre de Gibbs e positivos para entropia deram as correlações:  $\Delta_{int}G = -[(22,3 \pm 0,2) - (0,5 \pm 0,1)]nc$  and  $\Delta_{int}S = [(6 \pm 1) + (5 \pm 1)]nc$ , respectivamente. A forma ácida [Hmag] foi modificada quimicamente com [3-aminopropiltrimetoxissilano (1N), N-3-trimetoxissililpropiletilenodiamina (2N), N-3-trimetoxissililpropiletilenotriamina (3N) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (1S)]. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, RMN no estado sólido de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$ , área superficial, volume de poro e termogravimetria. A quantidade de agente sililante incorporada foi determinada por análise elementar resultando em:  $(2,34 \pm 0,18)$ ,  $(1,96 \pm 0,18)$ ,  $(1,25 \pm 0,11)$  e  $(1,45 \pm 0,12) \text{ mmol g}^{-1}$ , respectivamente. O número de moles dos cátions divalentes adsorvidos (Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg) foi determinado através do processo de batelada e ajustado ao modelo de Langmuir. Os efeitos térmicos da interação cátions centros básicos existentes nas cadeias

pendentes foram determinados por titulação calorimétrica na interface sólido/líquido. Os valores entálpicos são exotérmicos, de energia livre de Gibbs e entropia negativos e positivos, respectivamente, indicando que os efeitos interativos são termodinamicamente favorecidos. Os espectros de XANES e EXAFS indicam que átomos de cobre são adsorvidos por 1N e 1S resultando em octaédros com diferentes graus de distorção. O Cu-1Nmag apresenta similaridade estrutural ao CuO de acordo com o padrão de Cu(OH)<sub>2</sub> com quatro ligações equatoriais e duas axiais. A simulação de EXAFS para a segunda esfera de coordenação está associada ao efeito de interação com um cátion de cobre adjacente, sugerindo que o cobre está coordenado como cluster multinucleares, como resultado de uma precipitação inicial de monômero, seguida pela formação de um cluster com ponte de hidróxido.

## ABSTRACT

**Title:** Synthesis, characterization and thermochemistry of nanostructured lamellar materials derivative of magadiite

**Author:** Giovanni Cavichioli Petrucelli

**Advisor:** Prof. Dr. Claudio Airoidi

**Key words:** magadiite, adsorption, thermochemistry.

Layered compounds magadiite was hydrothermally synthesized ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) [Namag] end treated with  $\text{HCl}$   $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  to yield [Hmag]. The hydrated lamellar nanocompound acidic silicic magadiite [Hmag] ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was used as host for intercalation in aqueous solution of polar alkylmonoamine molecules of the general formula  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n=1-6$ ). The original interlayer distance ( $d$ ) of 1150 pm, by [Hmag], increases after intercalation, resulting on values correlated with the number of the carbons atoms of aliphatic amine ( $nc$ ):  $d = [(1313 \pm 15) + 20 \pm 3]nc$ . The amount of intercalated amines ( $N_s$ ) decreased as  $nc$  increased:  $N_s = [(5,87 \pm 0,12) - (0,43 \pm 0,02)]nc$ . The calorimetric titration results for enthalpy data gave thermodynamic correlations:  $\Delta_{int}H = -[(24,45 \pm 0,49) - (1,91 \pm 0,10)]nc$  and  $d = [(1576 \pm 16) - (11 \pm 1)]\Delta_{int}H$ . The negative Gibbs energy values and positive entropies also presented the correlations:  $\Delta_{int}G = -[(22,3 \pm 0,2) - (0,5 \pm 0,1)]nc$  and  $\Delta_{int}S = [(6 \pm 1) + (5 \pm 1)]nc$ , respectively. The acides [Hmag] form was chemically modified with: [3-trimethoxysily(propylamine)] (1N), [N-(3-trimethoxysilil)propyl)etylenediamine] (2N), [N-3-trimethoxysililpropyl(etylenetriamine)] 3N and [3-trimethoxysil-mercaptopropyltrimethoxysilane] (1S). The synthesized materials were characterized by X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR in solid state, surface area, pore volume and thermogravimetry. The amounts of silylating agent immobilized were determined from elemental analyses to give:  $2.34 \pm 0.18$ ,  $1.96 \pm 0.18$ ,  $1.25 \pm 0.11$  and  $1.45 \pm 0.12 \text{ mmol g}^{-1}$ , respectively. The number of moles divalents cations (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Hg) adsorbed was obtained for batch wise procedure and the data was adjusted to Langmuir model.

The thermal effects of cation basic centers on pendant chains interactions were obtained through calorimetric titration at the solid/liquid interface. The exothermic enthalpy, the negative Gibbs free energy and positive entropy values, are in agreement are thermodynamically favorable for these interaction. The XANES and EXAFS spectra indicated that copper atoms were adsorbed on 1N and 1S layered materials resulting in octahedron structure with different degree of distortions. Cu-1Nmag resembled the CuO unit from Cu(OH)<sub>2</sub> model with similar four equatorial and two axial Cu-O distances. The EXAFS simulation of the second sphere associated with Cu-Cu bond for materials that suggested the coordinated metal in multinuclear clusters on the surface, as a result of the initial monomer precipitation that growth from the formation hydroxo-bridged clusters.

## ÍNDICE

<b>Índice de tabelas</b> .....	<i>xix</i>
<b>Índice de figuras</b> .....	<i>xx</i>
<b>Lista de símbolos e abreviações</b> .....	<i>xxv</i>
<b>1.Introdução</b> .....	01
1.1 O elemento silício.....	01
1.2 Silicatos.....	05
1.3 Compostos lamelares.....	11
1.4 Os ácidos silícicos lamelares.....	15
1.5 Reações em compostos lamelares.....	18
1.5.1 Reações de troca iônica e intercalação.....	19
1.5.2 Reações de modificação na superfície da sílica.....	22
<b>2. Objetivos</b> .....	26
<b>3. Parte Experimental</b> .....	26
3.1 Obtenção das matrizes sódica e ácida.....	26
3.2 Obtenção dos compostos intercalados com monoaminas.....	27
3.3 Obtenção dos compostos funcionalizados.....	27
3.4 Adsorção de íons metálicos divalentes nas matrizes funcionalizadas.....	28
3.5 Reutilização das magadeítas para novas adsorções.....	28
3.6 Caracterizações.....	28
3.6.1 Difração de raios-X.....	28
3.6.2 Ressonância Magnética Nuclear.....	29
3.6.3 Espectroscopia na região de infravermelho.....	29
3.6.4 Termogravimetria.....	29
3.6.5 Determinação da área superficial e volume de poros.....	29
3.6.6 Determinação da quantidade de agente sililante imobilizada.....	30
3.6.7 Obtenção das isotermas de intercalação das monoaminas.....	30

3.6.8 Procedimento para determinação da adsorção dos íons metálicos divalentes.....	32
3.6.8 Determinação das grandezas termoquímicas.....	33
3.6.9 Determinação da coordenação do cobre por XANES E EXAFS.....	39
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>40</b>
4.1 Caracterização por DRX.....	40
4.1.1 DRX para Namag e Hmag e Hmag intercalada com monoaminas alifáticas.....	41
4.1.2 DRX para a Hmag funcionalizada com agentes sililantes.....	46
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	49
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho para Hmag intercalada com monoaminas.....	50
4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho para os compostos funcionalizados.....	51
4.3 Termogravimetria para a Namag e Hmag.....	52
4.3.1 Termogravimetria para Hmag intercalada com monoaminas.....	54
4.3.2 Termogravimetria dos compostos funcionalizados.....	55
4.4 Ressonância magnética nuclear de <sup>23</sup> Na, <sup>29</sup> Si para Namag e Hmag.....	59
4.4.1 Espectros de RMN de <sup>29</sup> Si CP/MAS para os compostos funcionalizados.....	61
4.4.2 RMN <sup>13</sup> C por CP/MAS para os compostos funcionalizados.....	64
4.5 Determinação da área superficial e volume dos poros.....	67
4.5.1 Determinação da área superficial e volume dos poros para os compostos funcionalizados.....	69
4.6 Determinação da quantidade de aminas intercaladas.....	74
4.6.1 Determinação da quantidade de agente sililante incorporado.....	76
4.7 Capacidade de adsorção de cátions.....	77
4.8 Determinação dos parâmetros termoquímicos por titulação calorimétrica para a intercalação das monoaminas.....	79
4.9 Determinação dos parâmetros termoquímicos por titulação calorimétrica para a adsorção de cátions na magadeíta funcionalizada.....	85
4.10 Determinação das esferas de coordenação do cobre em 1Nmag e 1Smag.....	95
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>100</b>
<b>6. Bibliografia.....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Alguns filossilicatos encontrados na natureza.....	14
Tabela 2. Valores de distância basal (d), cristalinidade relativa ( $Cr_{rel}$ ), diâmetro médio de cristalitos ( $D_{m\ cr}$ ) e ângulo formado entre a amina e a Hmag ( $\alpha$ ).....	45
Tabela 3. Valores para a distância basal (d), cristalinidade relativa ( $Cr_{rel}$ ) e diâmetro médio de cristalitos ( $D_{m\ cr}$ ), para os compostos funcionalizados.....	49
Tabela 4. Valores de deslocamento químico dos sinais de RMN $^{29}Si$ para os compostos funcionalizados.....	61
Tabela 5. Valores de área superficial e tamanho de poros para os compostos.....	74
Tabela 6. Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), determinação das aminas intercaladas por análise elementar $^*N_s$ , valor do número de moles necessário para a formação de uma monocamada $^{**}N_s$ , obtido pela isoterma de Langmuir e valor para a magadeíta regenerada $^{***}N_s$ .....	75
Tabela 7. Valores da quantidade de agente sililante imobilizados nas matrizes lamelares.....	76
Tabela 8. Valores da adsorção ( $mmol\ g^{-1}$ ) dos cátions em solução aquosa pelas magadeítas funcionalizadas Xmag e valores correspondentes de adsorção após a reutilização $X'_{mag}$ das matrizes.....	78
Tabela 9. Grandezas termoquímicas para reação de intercalação de monoaminas alifáticas na estrutura Hmag.....	80
Tabela 10. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 1Nmag.....	87
Tabela 11. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 2Nmag.....	88
Tabela 12. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 3Nmag.....	89
Tabela 13. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 1Smag.....	90
Tabela 14. Valores das distâncias de ligação para o cobre com os compostos 1Nmag e 1Smag.....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formas interconversíveis de estruturas $\text{SiO}_2$ . Em temperaturas superiores a 1983 K o $\text{SiO}_2$ se torna líquido.....	03
Figura 2. Formas estruturais do $\text{SiO}_2$ ; $\alpha$ -quartzo (a), cristobalita (b) e tridimita (c).....	04
Figura 3. Grupos silanóis presentes na superfície da sílica-gel: isolado (a), geminal (b) e vicinal (c).....	04
Figura 4. Processos de desidratação e reidratação da superfície da sílica.....	05
Figura 5. Representação esquemática das possíveis conformações dos dissilicatos, linear (a) e eclipsada.(b).....	07
Figura 6. Representações esquemáticas de ciclossilicatos com 4, 6 e 8 membros.....	08
Figura 7. Representação esquemática dos possíveis arranjos conformacionais propostos para os vários tipos de inossilicatos de cadeia simples.....	09
Figura 8. Representação esquemática de anfibólios contendo anéis de 3, 4, 6 e 8 membros.....	10
Figura 9. Representação esquemática da estrutura geral de um sólido lamelar....	11
Figura 10. Representação esquemática para estruturas 1:1 (difórmicas) representada pela caulinita (a) e 1:2 (trifórmicas) representada por uma folha da pirofilita (b).....	13
Figura 11. Representação esquemática para makatita (a), magadeíta (b), octossilicato (c) e keniaíta (d). Os tetraedros em branco representam unidades $\text{SiO}_3\text{O}^-\text{M}^+$ e os tetraedros hachurados representam unidades $\text{SiO}_4$ .....	16
Figura 12. Representação esquemática das possíveis formas de alojamento da molécula convidada dentro da matriz hospedeira.....	22
Figura 13. Reação de funcionalização na superfície da sílica gel, utilizando um organossilano, em que EX indica uma cadeia orgânica.....	23

Figura 14. Formas de imobilização dos agentes sililantes em Hmag com respectivos sinais apresentados por RMN de $^{29}\text{Si}$ .....	24
Figura 15. Representação esquemática de um material lamelar funcionalizado com N-3-trimetoxissilil(propiletlenodiamina). A parte superior relata a possibilidade da formação de um quelato na complexação do íon metálico, a parte inferior sugere uma complexação com cadeias vizinhas.....	25
Figura 16. Isoterma de adsorção da etilamina no composto Hmag.....	31
Figura 17. Linearização da curva de adsorção da etilamina em Hmag, para obter um valor de $N_s$ de $4,90 \text{ mmol g}^{-1}$ e constante $K = 2402$ .....	32
Figura 18. Isoterma de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ em 2Nmag e sua forma linearizada segundo o modelo de Langmuir.....	33
Figura 19. Ilustração de partes do microcalorímetro; em (a) verifica-se a ampola em que se introduz a solução ou suspensão a ser analisada, nota-se na a parte superior esquerda a hélice responsável pela agitação constante da suspensão; em (b) tem-se uma vista parcial da torre calorimétrica os cilindros pretos funcionam como trocadores de calor para auxiliar na estabilização da temperatura; em (c) tem-se uma vista da torre já inserida no vaso de titulação, na parte esquerda superior estão as bombas injetoras automáticas.....	35
Figura 20. Titulação calorimétrica para o processo de diluição da n-propilamina, notando-se que para cada pico corresponde um valor de efeito térmico.....	36
Figura 21. Isoterma de adsorção calorimétrica da etilamina em Hmag.....	37
Figura 22. Linearização da isoterma de adsorção da etilamina em Hmag, para obter os valores de entalpia de $\Delta_{\text{int}}H = -20,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $K = 7225$ .....	38
Figura 23. Isoterma da titulação calorimétrica resultante de $\text{Cd}^{2+}$ na matriz 2N-mag e sua forma linearizada segundo o modelo de Langmuir.....	38
Figura 24. Difractometria de raios-X para: Namag (a) e Hmag (b).....	41
Figura 25. Ilustração de como ocorre a substituição do sódio pelo hidrogênio. Em sua saída os átomos de sódio carregam consigo uma grande quantidade de moléculas de água. No composto sódico vemos que as moléculas de água apenas	

solvatam os átomos de sódio, já no composto ácido ocorre interação de hidrogênio entre as moléculas de água e o grupo OH da lamela.....	42
Figura 26. Difratomia de raios-X para Hmag intercalada com: etilamina (a), n-propilamina (b), n-butilamina (c), n-pentilamina (d), n-hexilamina (e) e n-heptilamina (f).....	43
Figura 27. Ilustração de como se determina o ângulo entre a molécula e a superfície Hmag.....	45
Figura 28. Correlação entre o número de carbonos (nc) da amina e o valor de espaçamento basal (d) obtido por DRX.....	46
Figura 29. Difrátograma para a 1Nmag.....	47
Figura 30. Difrátograma para a 2Nmag.....	47
Figura 31. Difrátograma para a 3Nmag.....	48
Figura 32. Difrátograma para a Smag.....	48
Figura 33. Espectro na região do infravermelho para Namag (a) e Hmag (b).....	49
Figura 34. Espectros na região de infravermelho para Hmag intercalada com; etilamina (a), n-propilamina (b), n-butilamina (c), n-pentilamina (d), n-hexilamina (e) e n-heptilamina (f).....	50
Figura 35. Espectros na região do infravermelho para as magadeíta funcionalizadas; 1Nmag (a), 2Nmag (b) e 3Nmag (c).....	51
Figura 36. Espectro de infravermelho para Smag.....	52
Figura 37. Curvas de termogravimetria para Namag (a) e Hmag(b).....	53
Figura 38. Curvas de termogravimetria para Hmag intercalado com; etilamina (a), n-propilamina (b), n-butilamina (c), n-pentilamina (d), n-hexilamina (e) e n-heptilamina (f).....	55
Figura 39. Curva termogravimétrica para 11,8970 mg de 1Nmag.....	56
Figura 40. Curva terogravimétrica para 12,4110 mg do composto 2Nmag.....	56
Figura 41. Curva termogravimétrica para 10,4730 mg do composto 3Nmag.....	57
Figura 42. Curva termogravimétrica para 14,0010 mg do composto Smag.....	57
Figura 43. Espectro de RMN de $^{23}\text{Na}$ CP/MAS para Namag.....	59
Figura 44. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para Namag.....	60
Figura 45. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para Hmag.....	60
Figura 46. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para 1Nmag.....	62

Figura 47. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para 2Nmag.....	62
Figura 48. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para 3Nmag.....	63
Figura 49. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para 1Smag.....	63
Figura 50. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS para 1Nmag.....	65
Figura 51. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS para 1Smag.....	65
Figura 52. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS para 2Nmag.....	66
Figura 53. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS para 3Nmag.....	66
Figura 54. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto Namag.....	67
Figura 55. Curva de distribuição do tamanho de poros para a Namag.....	68
Figura 56. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto Hmag.....	68
Figura 57. Curva de distribuição do tamanho de poros para a Namag.....	69
Figura 58. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 1Nmag.....	70
Figura 59. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 1Nmag..	70
Figura 60. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 2Nmag.....	71
Figura 61. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 2Nmag..	71
Figura 62. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 3Nmag.....	72
Figura 63. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 3Nmag..	72
Figura 64. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 1Smag.....	73
Figura 65. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 1Smag..	73
Figura 66. Correlação entre o número de moles adsorvidos $N_s$ e o número de carbonos $nc$ da amina intercalada.....	81
Figura 67. Correlação entre a constante de equilíbrio $K$ e o número de carbonos $nc$ da amina intercalada.....	82
Figura 68. Correlação entre a entalpia $\Delta H$ e o número de carbonos $nc$ da amina intercalada.....	82

Figura 69. Correlação entre a distância $d$ interlamelar e a entalpia $\Delta H$ de intercalação.....	83
Figura 70. Correlação entre a energia livre de Gibbs $\Delta G$ e o número de carbonos $nc$ da amina intercalada.....	83
Figura 71. Correlação entre a entropia $\Delta S$ e o número de carbonos $nc$ da amina intercalada.....	84
Figura 72. Comparação entre os valores de adsorção dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg na magadeítas modificadas com (1N▪), (2N●), (3N▲) e (1S▼).....	91
Figura 73. Comparação entre os valores de entalpia dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg na magadeítas modificadas com (1N▪), (2N●), (3N▲) e (1S▼).....	92
Figura 74. Comparação entre os valores de energia livre dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg nas magadeítas modificadas com (1N▪), (2N●), (3N▲) e (1S▼).....	93
Figura 75. Comparação entre os valores de entropia dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg na magadeítas modificadas com (1N▪), (2N●), (3N▲) e (1S▼).....	94
Figura 76. A região da pré borda para CuO, CuSO <sub>4</sub> , Cu(OH) <sub>2</sub> , Cu-1Nmag e Cu-1Smag (A), espectro de EXAFS completo em que as regiões a e b indicam a primeira e a segunda esfera de coordenação, respectivamente (B).....	97
Figura 77. Derivada dos espctros EXAFS.....	97
Figura 78. Região da derivada em que se observa os picos $\alpha$ e $\beta$ .....	99

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

**BJH** (função matemática para adsorção/dessorção de nitrogênio proposta por Barret, Joyer e Halenda).

**DBET** (função matemática para adsorção/dessorção de nitrogênio proposta por Dubinin, Brunauer, Emmett e Teller)

$\Delta_{int}G$  (variação de energia livre de Gibbs de interação do sistema).

$\Delta_{int}H$  (variação de entalpia de interação do sistema).

$\Delta_{int}S$  (variação de entropia de interação do sistema).

$\Delta_{mono}H$  (variação de entalpia para a formação de uma monocamada para a adsorção).

**DRX** (difração de raios-X).

**EXAFS** (espectroscopia de absorção fina de raios-X estendido)

**Hmag** (magadeíta contendo grupo OH).

**ICP-OES** (espectroscopia de emissão ótica por plasma induzido).

**IV** (espectroscopia na região do infravermelho).

**Namag** (magadeíta contendo grupo  $O^-Na^+$ ).

$N_s$  (quantidade adsorvida para formação de uma monocamada).

**1N** (3-aminopropiltrimetoxissilano).

**2N** (N-3-trimetoxissililpropil(etilenodiamina).

**3N** (N-3-trimetoxissililpropil(etilenotriamina)

**1Nmag** (magadeíta funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano).

**2Nmag** (magadeíta funcionalizada com N-3-trimetoxissililpropil(etilenodiamina).

**3Nmag** (magadeíta funcionalizada com N-3-trimetoxissililpropil(etilenotriamina).

$Q_{dil}h$  (efeito térmico referente ao processo de diluição obtido por titulação calorimétrica).

$Q_{hid}h$  (efeito térmico referente ao processo de hidratação obtido por titulação calorimétrica).

$Q_rh$  (efeito térmico resultante da reação química em questão).

**Q<sub>tit</sub>h** (efeito térmico pelo somatório dos efeitos dos processos de titulação calorimétrica).

**RMN <sup>13</sup>C** (ressonância magnética nuclear no estado sólido de <sup>13</sup>C).

**RMN <sup>23</sup>Na** (ressonância magnética nuclear no estado sólido de <sup>23</sup>Na).

**RMN <sup>29</sup>Si** (ressonância magnética nuclear no estado sólido de <sup>29</sup>Si).

**1S** (3-mercaptopropiltrimetoxissilano).

**1Smag** (magadeíta funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano).

**XANES** (espectroscopia de absorção de raios-X na região próxima a borba de absorção)

# Introdução

## 1.1 O elemento silício

O elemento químico silício faz parte do grupo 14 da tabela periódica e está localizado imediatamente abaixo do carbono, porém, a química do silício apresenta características totalmente distintas com relação ao carbono. O elemento silício é normalmente encontrado associado a átomos de oxigênio [1].

Os grupamentos Si-O são estáveis em coordenação quatro. A unidade fundamental de um silicato consiste no cátion  $\text{Si}^{4+}$  central ligado a quatro ânions  $\text{O}^{2-}$  nos vértices de um tetraedro. As ligações Si-O ocorrem de forma distinta a C-O, no caso do silício pode existir uma contribuição de orbitais d na ligação, e a possibilidade de se formar ligações duplas é menor devido ao maior volume dos orbitais p do silício. Desta forma o composto  $\text{SiO}_2$ , se arranja sob uma rede tridimensional e infinita em que cada vértice é compartilhado com outro tetraedro [1,2].

O silício apresenta inúmeras aplicações, sendo o constituinte básico de concreto, argilas, cerâmicas estruturais e vidros assim como em usos em que se requer uma tecnologia mais sofisticada como polímeros à base de siloxanos e dispositivos eletrônicos [1,2].

A utilização deste elemento associado ao oxigênio na forma de  $\text{SiO}_2$ , denominado inicialmente de sílex, silicis em Latim, está intimamente ligada ao desenvolvimento da própria civilização e remonta a tempos pré-históricos, em que se registra o seu uso como principal ferramenta com lâmina cortante, desde o período paleolítico (~500.000 anos atrás) até a período neolítico (20.000 anos atrás). Durante o neolítico também existem registros de que compostos à base de silício como argilas, tenham sido utilizadas como os primeiros materiais a serem manipulados de forma sistemática, na elaboração de novos utensílios como na produção de cerâmicas [1-3].

Historicamente, o elemento silício teve seu nome proposto por Thomas Thomson no ano de 1831, alguns anos depois de ter sido isolado por J. J.

Berzelius em 1823. Na obtenção do silício livre Berzelius reduziu  $K_2SiF_6$  com potássio fundido [1].

O primeiro relato de um composto preparado com silício foi 1771, quando W. Sheele obteve o  $SiF_4$  dissolvendo  $SiO_2$  em HF. Os primeiros hidretos foram obtidos por F. Wohler em 1857 ( $SiHCl_3$ ) e em 1858 ( $SiH_4$ ). Um grande avanço na química do silício ocorreu em 1863 com a obtenção do primeiro organossilano o  $SiEt_4$  por C. Friedel e J. M. Crafts, sendo a química dos organossilanos estudadas extensivamente em seguida por F. S. Kipping. Estes estudos foram fundamentais para o desenvolvimento dos polímeros à base de silixanos, na forma de elastômeros e resinas [1,3].

O avanço na área da química do estado sólido do silício teve impulso no início do século XX com o desenvolvimento de técnicas estruturais como difração de raios-X por W. L. Bragg [4], a melhoria da teoria sobre os princípios da química dos cristais por L. Pauling [5] e geoquímica por V. M. Goldshimidt [6]. Estes estudos culminaram na utilização extensiva do silício como dispositivos eletrônicos.

Outro fator que auxiliou o desenvolvimento da química do silício é a sua abundância na crosta terrestre. Isoladamente, este elemento representa em torno de 27 % da massa da crosta terrestre, porém, se considerarmos que ele frequentemente é encontrado associado com oxigênio esta forma corresponde a cerca de 45 % do total da crosta.

O silício, porém, pode e está associado a vários compostos originados na formação do planeta como principalmente argilas e aluminossilicatos (estruturas que apresentam O, Si e Al). Todas as formas que apresentam silício em sua composição, reunidas representam em torno de 68 % da formação da crosta terrestre. Esta proporção, no entanto, não é uniforme para todas as camadas geológicas do planeta, pois estes elementos por serem mais leves flutuaram durante o processo de cristalização, concentrando-se na sua camada mais superficial, o que de certa forma facilita sua exploração [7,8].

O elemento silício apresenta cinco formas isotópicas sendo três naturais;  $^{28}Si$  com abundância de (92,23 %),  $^{29}Si$  (4,67 %) e  $^{30}Si$  (3,10 %). O  $^{31}Si$  e  $^{32}Si$

podem ser obtidos por irradiação de nêutrons, porém, são instáveis e apresentam meia vida curta. O  $^{29}\text{Si}$  apresenta como particularidade um momento de spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$ , o que torna este isotópo apto a medidas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) [1].

A sílica  $\text{SiO}_2$  apresenta cerca de doze formas estruturais diferentes sendo que as mais abundantes são o quartzo, a tridimita e a cristobalita, em que cada uma possui estruturas distintas e interconvertíveis em diferentes temperaturas. A estrutura mais comum e mais bem cristalizada é o  $\alpha$ -quartzo, que é o principal constituinte do granito. A figura 1 ilustra as três principais formas do  $\text{SiO}_2$  e as temperaturas necessárias para que uma fase se converta na outra.

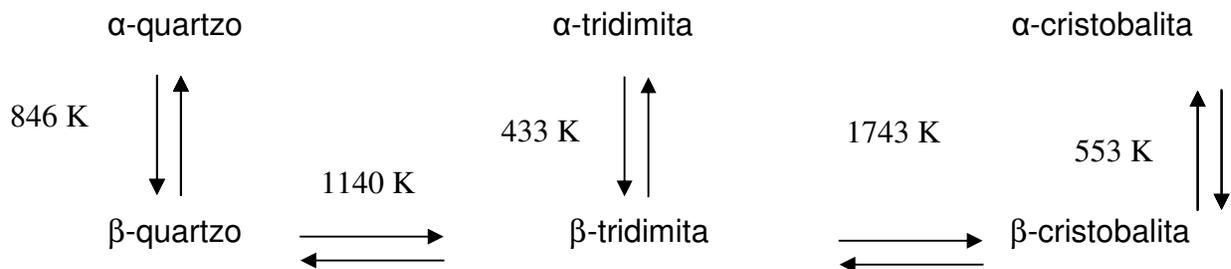


Figura 1. Formas interconvertíveis de estruturas  $\text{SiO}_2$ . Em temperaturas superiores a 1983 K o  $\text{SiO}_2$  se torna líquido.

Os arranjos estruturais destes compostos são diferentes, sendo o quartzo formado por cadeias helicoidais ligadas entre si. A cristobalita apresenta um arranjo dos átomos de silícios de forma semelhante ao arranjo dos átomos de carbono no diamante tendo o oxigênio como intermediário de ligação. A tridimita apresenta um arranjo em forma de anéis de seis membros infinitos e empilhados [1]. A figura 2 ilustra estas formas do  $\text{SiO}_2$ .

As demais formas estruturais conhecidas do  $\text{SiO}_2$  são, a forma W (fibrosa), a lechaterielita, vítrea, coesita, keatita e stishovita. A principal diferença entre elas ocorre no tipo de empacotamento. Quanto mais denso o empacotamento mais densidade terá os compostos, sendo a de menor densidade a forma W e a de maior a stishovita [1].

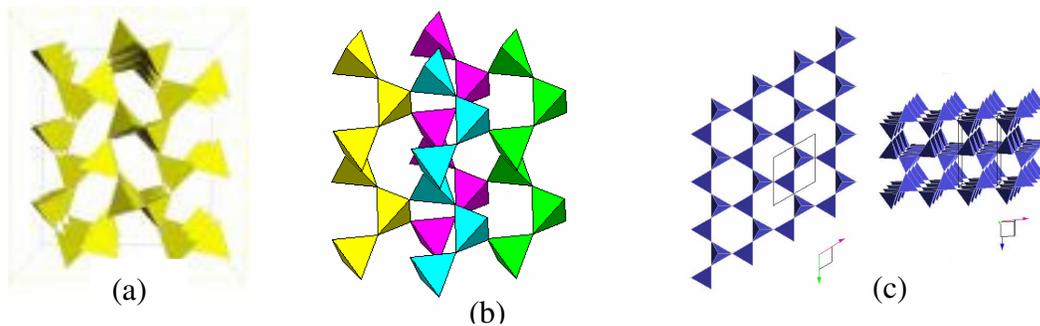


Figura 2. Formas estruturais do  $\text{SiO}_2$ ;  $\alpha$ -quartzo (a), cristobalita (b) e tridimita (c).

A sílica-gel consiste em um composto poroso e amorfo que pode ser obtido pela desidratação do ácido silícico. Este composto apresenta aplicações diretas em cromatografia e como agente secante, é altamente estável e de fácil manuseio. Em sua superfície encontram-se grupos silanóis que conferem um caráter ácido do tipo Brønsted [9].

Os grupos silanóis podem ser isolados, quando existe apenas um OH por átomo de silício vizinho como ilustra a figura 3 (a), denominados de OH geminais quando se têm mais de um grupo OH em cada átomo de silício figura 3 (b) e também podem ser, denominados de vicinal quando ocorre acoplamento entre grupos OH em átomos de silício não imediatamente vizinhos figura 3 (c). No terceiro caso ocorre a interação do tipo ligação de hidrogênio entre OH em átomos de silício. Essas interações podem ocorrer no primeiro caso entre silícios distintos, porém, imediatamente vizinhos [10].

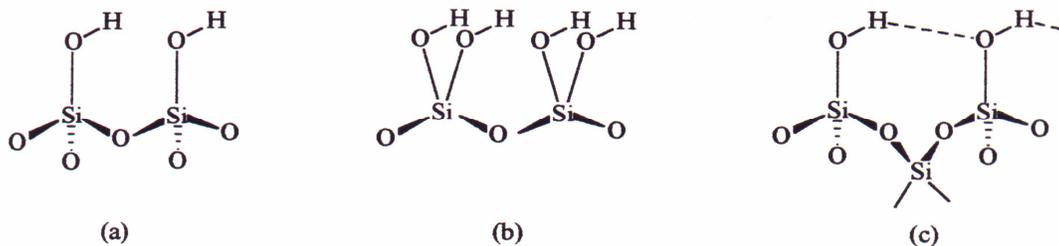


Figura 3. Grupos silanóis presentes na superfície da sílica-gel: isolado (a), geminal (b) e vicinal (c).

Os grupos silanóis existentes, assim como as moléculas de água fisissorvidas neles, podem ser eliminados por aquecimento. A água fisissorvida pode ser retirada com aquecimento na temperatura de 423 K, obtendo-se assim a sílica com os silanóis livres, isto é conhecido como sílica ativada. Aquecimentos em temperaturas superiores a 670 K geram a condensação dos grupos silanóis, situação em que diferentes grupos de silício se unem liberando água. Caso o aquecimento exceda 1070 K a desidroxilação se torna irreversível [11]. A figura 4 ilustra estes processos.

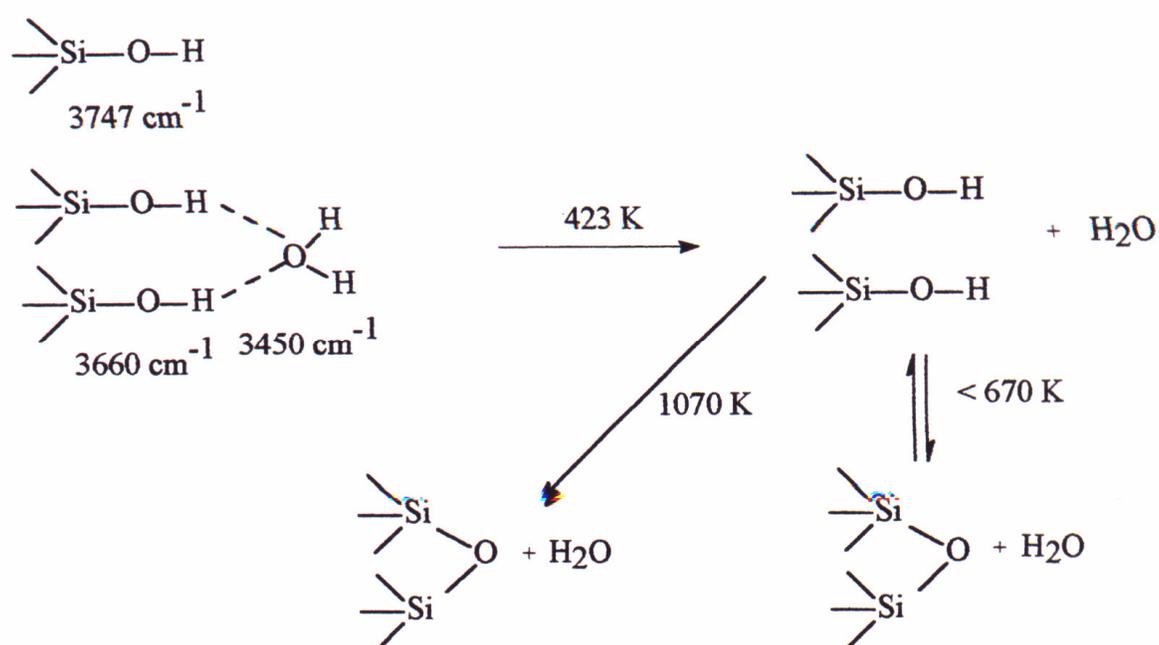
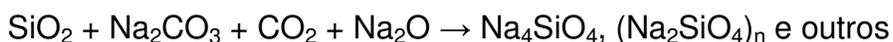


Figura 4. Processos de desidratação e reidratação da superfície da sílica.

## 1.2 Silicatos

A sílica é um óxido ácido e, portanto, não reage com outros ácidos, exceção feita ao HF em que se forma  $\text{SiF}_4$ . Este composto também apresenta baixa reatividade com metais, hidrogênio molecular e cloro. No entanto, pode reagir com bases alcalinas e carbonatos fundidos. Estas reações levam à formação de alguns silicatos e polissilicatos como demonstrados nas equações químicas abaixo [1, 12]:



Os silicatos são em regra geral insolúveis, pois são formados por extensas cadeias com fortes ligações Si-O, com caráter parcialmente iônico e covalente, sendo os valores cerca de 50 % para cada tipo de ligação. A diferença de eletronegatividade de Pauling é em torno de 1,7. A relação dos raios  $\text{Si}^{4+} : \text{O}^{2-}$  para o máximo empacotamento possível, sem que ocorra intersecção entre elas, é igual a 0,29 resultando em número de coordenação quatro para o silício [1].

Os tetraedros  $\text{SiO}_4$  podem existir de forma discreta, associada a elementos distintos ou se polimerizar, gerando os polissilicatos com diferentes tamanhos e arranjos estruturais. Os átomos de oxigênio apresentam um empacotamento denso formando um retículo cristalino com interstícios tetraédricos e octaédricos, que podem ser ocupados distintamente por cátions dependendo de seus raios, cargas e energia de estabilização do campo cristalino, contudo, alguns cátions como o  $\text{Al}^{3+}$  podem ser introduzidos tanto no sítio octaédrico, como substituir o silício no sítio tetraédrico [1].

Uma única unidade  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , ou seja, sem compartilhamento dos oxigênios do vértice, retrata um ortossilicato ou mesossilicato [13]. As estruturas gerais destes compostos são  $\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SiO}_4)$  em que  $\text{M}^{2+}$  pode ser Be, Mg, Fe, Mn e Zn ou  $\text{M}^{\text{IV}}(\text{SiO}_4)$  sendo que  $\text{M}^{4+}$  é o Zr ou Ti. Uma situação especial ocorre quando  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  ocupam sítios octaédricos gerando estruturas denominadas olevinas. Outra possibilidade ocorre quando existem mais de um átomo metálico na estrutura como é o caso das granadas de fórmula geral  $[\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3]$  [14]. Uma importância grande dos ortossilicatos é que estes formam a base estrutural do cimento Portland [1].

Quando ocorrer a junção de duas unidades tetraédricas compartilhando um dos oxigênios forma-se uma unidade  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ , denominada de pirossilicato, sorossilicato ou dissilicato. Estas estruturas são raras, sendo um dos poucos exemplos a thortiveitita,  $\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$  [15]. A figura 5 ilustra duas conformações para os dissilicatos.

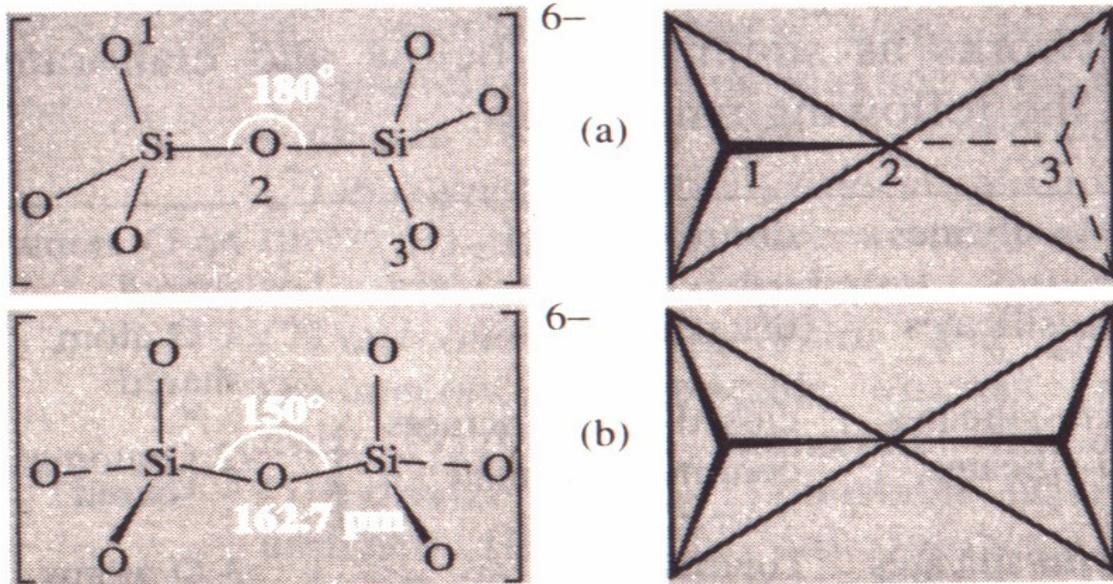


Figura 5. Representação esquemática das possíveis conformações dos dissilicatos, linear (a) e eclipsada (b).

No caso de dois oxigênios do vértice serem compartilhados ocorre a formação de estruturas cíclicas de fórmula  $(Si_nO_{3n})^{2n-}$ , normalmente, encontram-se anéis de diferentes números de membros sendo os mais comuns três e seis e mais raramente quatro e oito membros. A benitoíta,  $BaTi(Si_3O_9)$ , é um exemplo da formação de anel de três membros e o berilo,  $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ , com um ciclossilicato, cujo anel tem seis membros. A figura 6 mostra a forma geral de metassilicatos cíclicos com 3, 4, 6 e 8 membros [1,14,16].

Quando os tetraedros se ligam de maneira a formarem cadeias simples e infinitas com uma fórmula geral  $(SiO_3)_n^{2-}$  têm-se estruturas denominadas de piroxênios e também como inossilicato de cadeia simples. Estas estruturas apresentam uma grande quantidade de compostos, que são definidos de acordo com o arranjo conformacional final dos sítios tetraédricos, sendo que o mais simples é a conformação unitária com os tetraedros alinhados na mesma direção, denominadas de T [1,14,16].

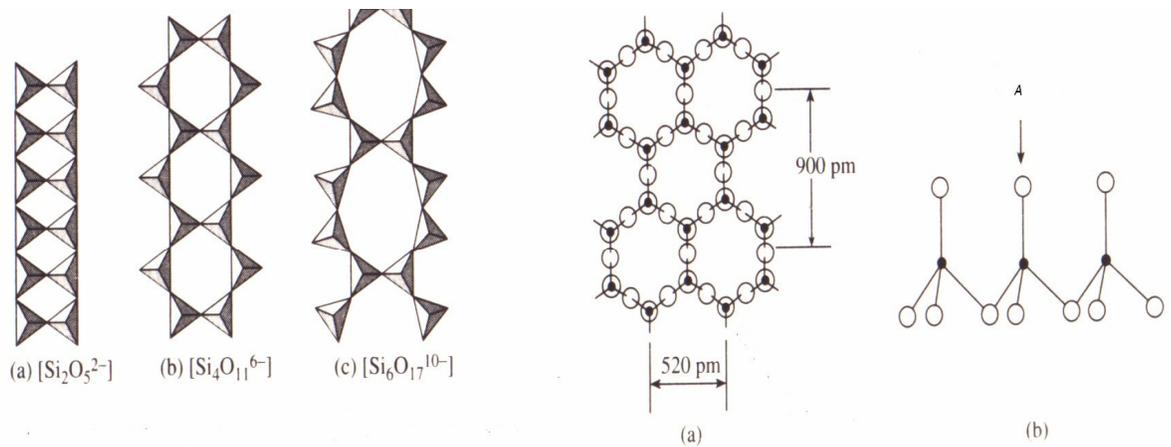


Figura 6. Representações esquemáticas de ciclossilicatos com 4, 6 e 8 membros.

Contudo, o arranjo mais abundante é constituído de dissilicatos alinhados aos pares com conformações alternadas, sendo esta forma denominada de 2T. Outras formas mais complexas existem com unidades de repetição com 3 a 12 átomos de silício com denominações de 3T a 12T, respectivamente. Estes arranjos são ilustrados na figura 7.

Ao ocorrer a conexão de duas cadeias simples formando estruturas do tipo  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ ,  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ ,  $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_n^{10n-}$  e com uma relação de Si:O 4:11, temos uma estrutura denominada de inossilicato de cadeia dupla, também conhecidos como anfibólios. Nesta família estão compostos fibrosos muito utilizados na indústria como os asbestos fibrosos. É importante lembrar que também existem asbestos lamelares como a crisotila e estes são os que apresentam a estrutura com dois silícios e cinco oxigênios. As uniões mais comuns incluem fitas T, 2T e 3T e mais raramente fitas 4T e 6T, sendo as duas últimas de alta complexidade conformacional [1,16].

A união de duas fitas do tipo T gera anfibólios com vários anéis de quatro membros. A união de duas fitas 2T gera anfibólios com vários anéis de seis membros e a união de duas fitas 3T conduzem a anéis de oito membros. Estas estruturas estão representadas na figura 8.

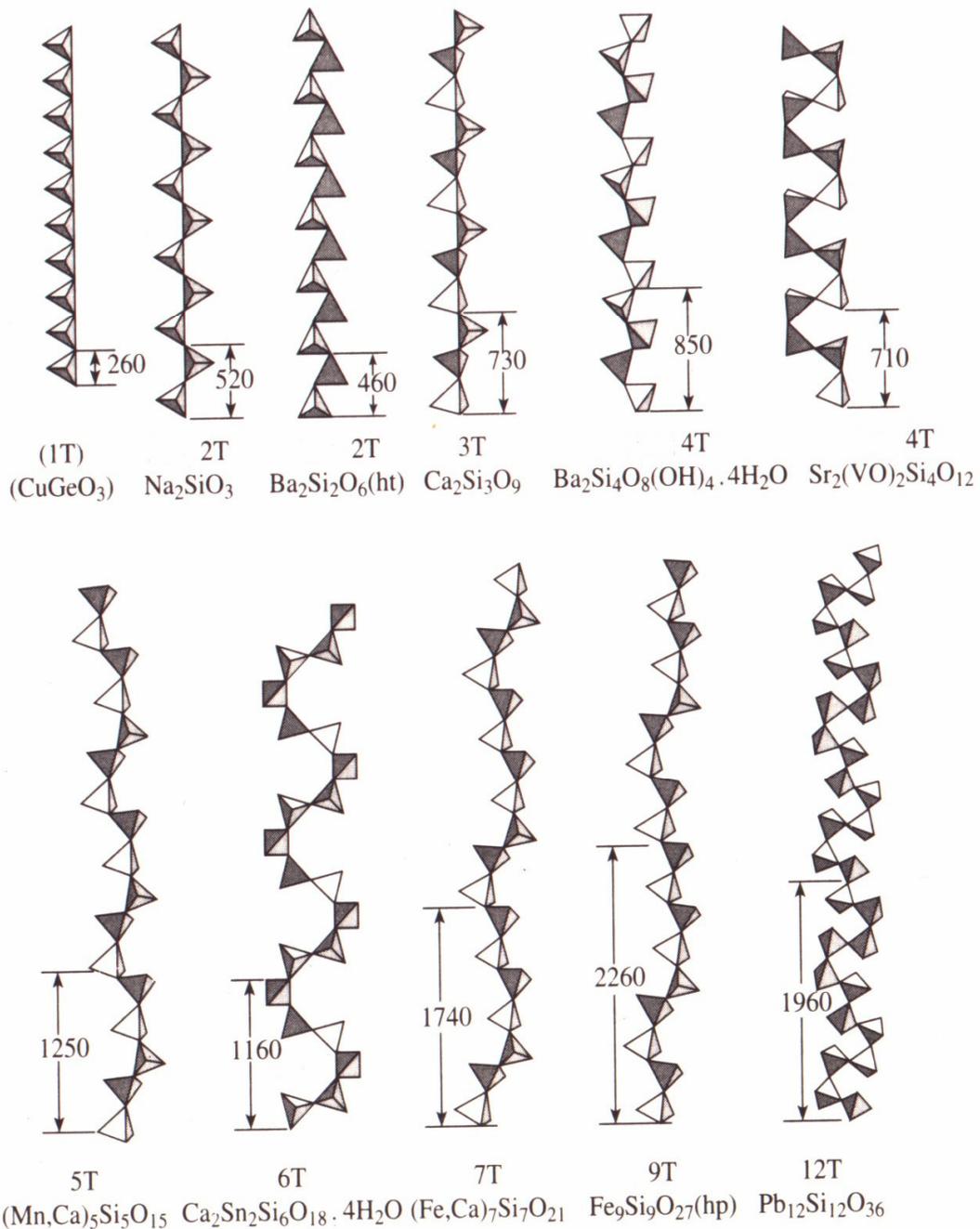


Figura 7. Representação esquemática dos possíveis arranjos conformacionais propostos para os vários tipos de inossilatos de cadeia simples, os valores indicados entre as setas indicam a distância em pm dos fragmentos.

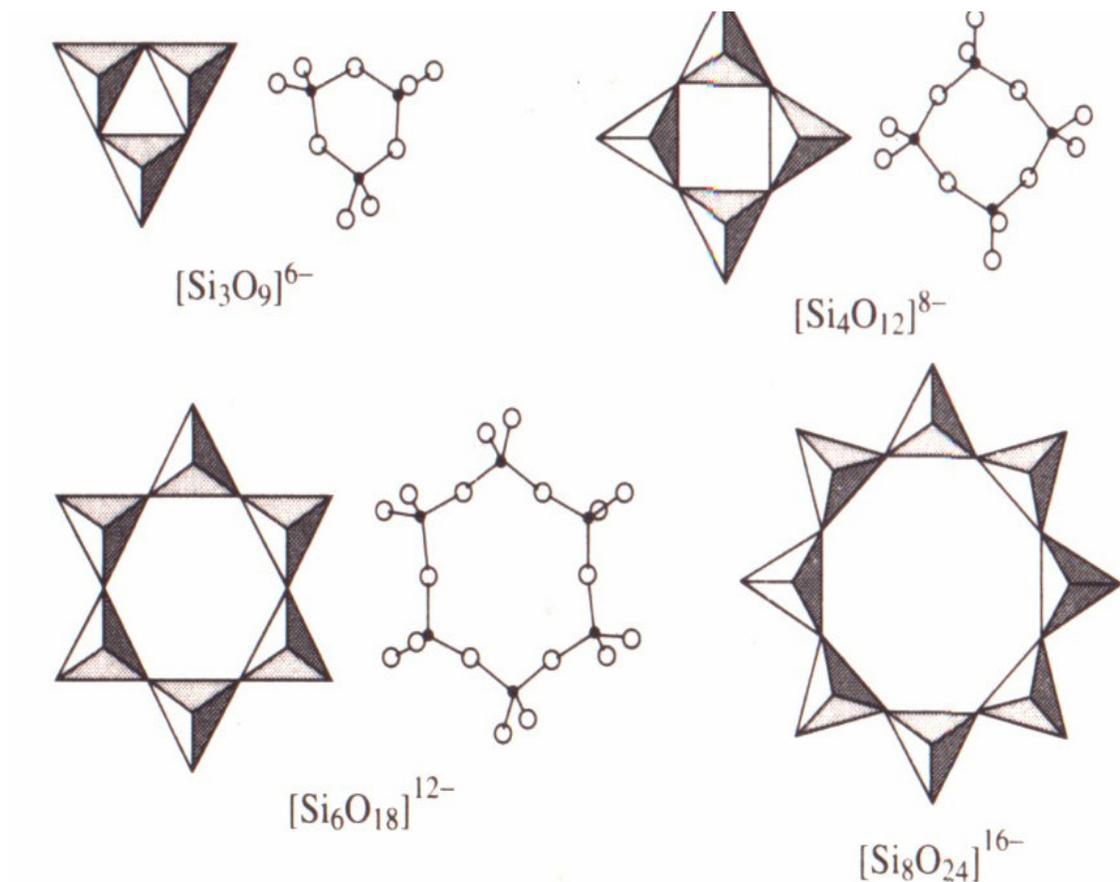


Figura 8. Representação esquemática de anfibólios contendo anéis de 3, 4, 6 e 8 membros.

Estruturas em que os quatro ânions de oxigênio são compartilhados com os vizinhos, resultam em um esqueleto tridimensional com composição unitária  $SiO_2$  e são conhecidos como tectossilicatos. O quartzo já apresentado é um tectossilicato sendo também os zeólitos participantes deste grupo.

### 1.3 Compostos lamelares

Atualmente, uma atenção especial é dirigida ao estudo da auto-organização de moléculas em compostos com dimensões nanométricas, que podem levar a

uma arquitetura organizada dos compostos cristalinos finais. Este aspecto da química atual, normalmente acontece em materiais lamelares, que apresentam a vantagem de refletir um determinado comportamento devido à imobilização de espécies, dentro do espaço definido pela estrutura lamelar de interesse [17]. Pode-se considerar que um sólido apresenta uma estrutura lamelar quando as interações, entre os átomos da mesma unidade da lamela for relativamente mais intensa, do que a interação entre um átomo de uma unidade da lamela com a unidade adjacente, sendo que estas consistem em interações do tipo van der Waals. Os sólidos lamelares apresentam uma organização em camadas em que as unidades lamelares são conhecidas como matriz hospedeira ou simplesmente matriz lamelar. O espaço existente entre os baricentros de duas lamelas adjacentes ou do início de uma lamela até o início da lamela seguinte é conhecido como espaçamento basal. A distância entre duas lamelas adjacentes é denominado, de cavidade ou espaço interlamelar. É neste espaço que pode ocorrer a introdução de uma espécie química de interesse, conhecida como molécula convidada ou hóspede. A figura 9 esquematiza uma estrutura lamelar [18].

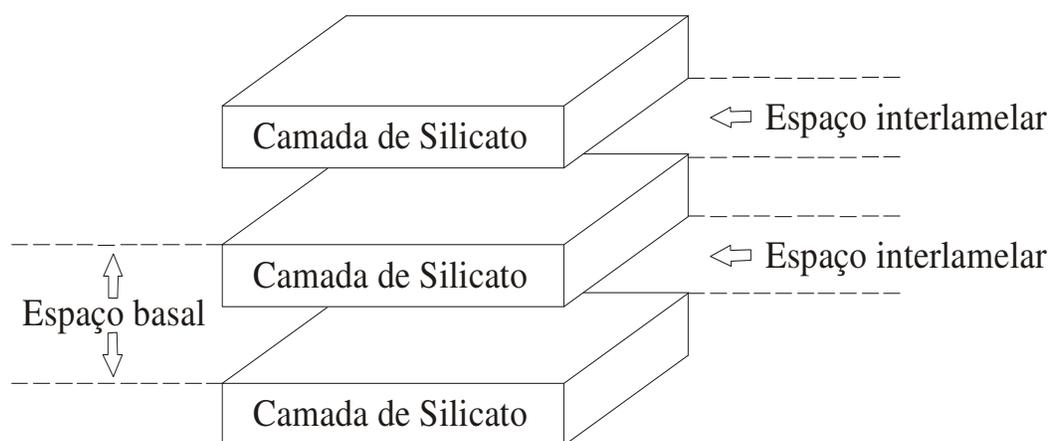


Figura 9. Representação esquemática da estrutura geral de um sólido lamelar.

Os filossilicatos com estrutura  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ , constituem o maior grupo de compostos que apresentam estrutura lamelar e bidimensional. O nome desta

classe de compostos derivou do grego *phylon*: que significa folha. A maioria, destes compostos apresenta hábito lamelar com clivagem perfeita ao longo do plano cristalográfico (001). Sua dureza e densidade são baixas, conferindo uma certa flexibilidade de movimentos para suas folhas (lamelas), que podem ser aproveitadas para uma série de reações [19].

Uma característica importante dos filossilicatos é a capacidade de incorporação de íons externos a sua estrutura. Quando estes íons se ligam à folha,  $\text{Si}_2\text{O}_5$  ficam coordenados a dois oxigênios e um OH, resultando em um triângulo, em que sua face é essencialmente a face de um octaedro do tipo  $\text{XO}_6$  (em que X é normalmente Mg e Al). Como resultado tem-se uma estrutura regular de oxigênios axiais e grupos OH com composição  $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$  ligados a uma folha de octaedros regulares ou não dependendo do íon utilizado, nas quais cada octaedro está ligado a uma de suas faces triangulares [20].

A quantidade de união das folhas gera subgrupos dentro dos filossilicatos. O primeiro é descrito como 1:1 ou T-O (difórmico), em que se têm uma folha tetraédrica  $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$  e a octaédrica composta pelo íon em questão. A segunda possibilidade é quando ocorre uma segunda folha tetraédrica ligada ao octaedro que fica ao centro, desta forma têm-se uma estrutura designada 2:1 ou T-O-T (trifórmica). A união de cada uma destas folhas T-O ou T-O-T a uma outra ou várias folhas idênticas, por interações fracas do tipo van der Waals, consiste na estrutura lamelar. A figura 10 ilustra compostos difórmicos e trifórmicos [20].

O tipo de íon formador do sítio octaédrico gera mais duas subdivisões de acordo com a sua capacidade de ser compartilhado dentro da folha octaédrica. Quando o octaedro formado é compartilhado com octaedros adjacentes, de maneira que existam três íons para cada octaedro, têm-se uma folha chamada trioctaédrica. Esta configuração é comum para cátions divalentes que permitem um maior empacotamento na estrutura. Quando o compartilhamento permite que apenas dois íons estejam presentes para três octaedros formados têm-se uma folha denominada dioctaédrica. Esta configuração é comum quando os cátions envolvidos são trivalentes [21].

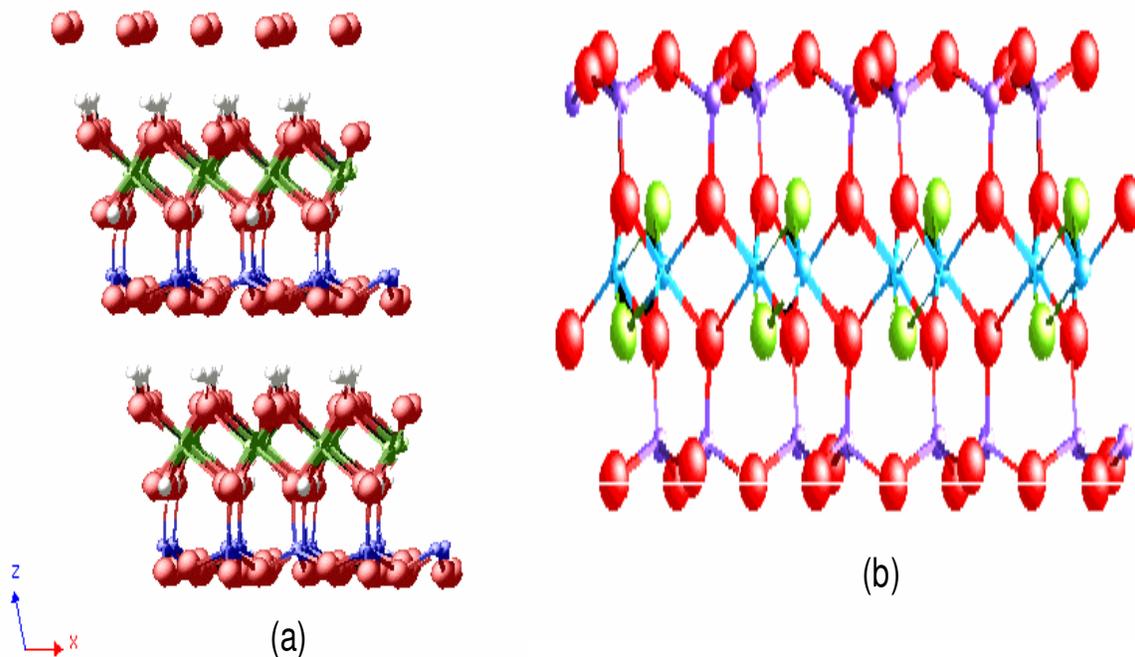


Figura 10. Representação esquemática para estruturas 1:1 (difórmicas) representada pela caulinita (a) e 1:2 (trifórmicas) representada por uma folha da pirofilita (b).

Sempre que ocorre a substituição do silício por alumínio e ou outro cátion com valência inferior a quatro dentro dos tetraedros ocorre uma desestabilização das cargas, que devem ser compensadas por um outro cátion, normalmente, alcalinos no caso de estruturas dioctaédricas e principalmente pelo potássio nas estruturas trioctaédricas. Estes cátions entram no espaço interfoliar ou interlamelar acentuando a capacidade de troca iônica destes compostos, quando ocorrer substituições em sítios octaédricos, também é necessário à compensação de carga para manter a estabilidade do composto.

A possibilidade de vários tipos de cátions substituírem o silício ou alumínio, por exemplo, no sítio tetraédrico, ainda sua variabilidade dentro dos sítios

octaédricos remetem ao grande número de filossilicatos encontrados. A tabela 1 lista alguns destes grupos.

Tabela 1. Alguns filossilicatos encontrados na natureza.

Estrutura das folhas	Grupo	Tipo de ocupação da folha octaédrica	Argilomineral do tipo
Difórmicos 1:1	Caulinita [22]	Dioctaédrica	Caulinita
			Haloisita
	Serpentina [23]	Trioctaédrica	Antigorita
Trifórmicos 2:1	Esmectita [24]	Dioctaédrica	Muscovita
		Trioctaédrica	Montmorilonita
			Hectorita
	Vermiculita [25]	Dioctaédrica	Vermiculita
		Trioctaédrica	Vermiculita
	Mica [26]	Dioctaédrica	Ilita
		Trioctaédrica	Biotita
	Talco [27]	Dioctaédrica	Pirofilita
		Trioctaédrica	Talco

Entretanto, os processos de intercalação bem como de funcionalização só começaram realmente a serem bem explorados a partir da década de 60 do século XX e desde então, tem sido muito estudados vários tipos de materiais lamelares como ácidos silícicos, filossilicatos, hidróxidos duplos, fosfatos, fosfonatos, óxidos

de metais de transição, entre outros, gerando um grande número de aplicações como: adsorventes, catalisadores, liberação controlada de produtos farmacêuticos e agropecuários, sensores químicos, condutores iônicos e vários tipos de dispositivos eletroquímicos e opto-eletrônicos [28-36].

## 1.4 Os ácidos silícicos lamelares

Uma outra série de compostos lamelares bidimensionais é formada por polissilicatos e são conhecidos como ácidos silícicos lamelares. Esta série inclui os polissilicatos hidratados de fórmula geral  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$  sendo que no lugar do sódio pode haver potássio e lítio dependendo do reagente de síntese e da disponibilidade destes cátions nas fontes naturais geradoras [37-39].

Estes compostos apresentam estruturas denominadas de makatita  $\text{Na}_2 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , kanemita  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , octossilicatato ou ilirita  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , keniaíta  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e a magadeíta  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  com espaçamentos basais de 903, 1100, 1030 e 1560 pm, respectivamente. Os espaçamentos basais podem sofrer pequenas variações dependendo do procedimento de secagem empregado [37-39].

Uma diferença marcante entre os ácidos silícicos lamelares e os demais filossilicatos ocorre devido a estes ácidos silícicos não possuírem a parte octaédrica da estrutura. Estes compostos apresentam exclusivamente átomos de silício e oxigênio na constituição de suas lamelas, estando os cátions alcalinos e ou alcalinos terrosos na parte externa das fitas como estabilizadores de carga. As moléculas de água estão contidas no interior do espaço interlamelar e são fundamentais na manutenção da estrutura como também da distância basal, ou seja, quanto mais água maior a distância basal do composto [20, 40].

A makatita e a kanemita são os únicos compostos que apresentam a estrutura cristalina totalmente elucidada com cadastro cristalográfico reconhecido na tabelas DANA ou Strunz. Estes dois compostos diferem entre si apenas na quantidade de água, apresentando, portanto, espaçamentos basais diferentes.

Elas são constituídas de apenas uma fita do tipo 4T, que se estrutura como lamelas pelas interações de van der Waals [39-40].

O octossilicato apresenta uma união de duas fitas 4T gerando um anel de oito membros, porém, como as fitas 4T formadoras dos ácidos silícios lamelares apresentam conformação irregular, com diferentes ângulos de ligação, ocorre o aparecimento de anéis de quatro membros e em alguns casos de seis membros. A magadeíta é produto da união de três fitas 4T e a keníaíta de cinco fitas 4T. Em todos estes casos a não uniformidade das fitas, gera anéis de quatro, seis e oito membros, resultando em compostos com alta complexidade conformacional e de difícil resolução cristalográfica [37-39].

A makatita e a kanemita apresentam todos os seus silícios ligados a três oxigênios que estão ligados a outro silício e um oxigênio ligado ao cátion alcalino e mais raramente alcalino terroso, ou seja, apresentam uma série de unidades  $\text{SiO}_3\text{O}^-\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$  ou mais raramente  $\text{Ca}^{2+}$ ). Já, os compostos com mais de uma fita 4T apresentam tanto unidades do tipo  $\text{SiO}_4$  como  $\text{SiO}_3\text{O}^-\text{M}^+$ . A figura 11, ilustra algumas estruturas propostas para os ácidos silícicos lamelares.

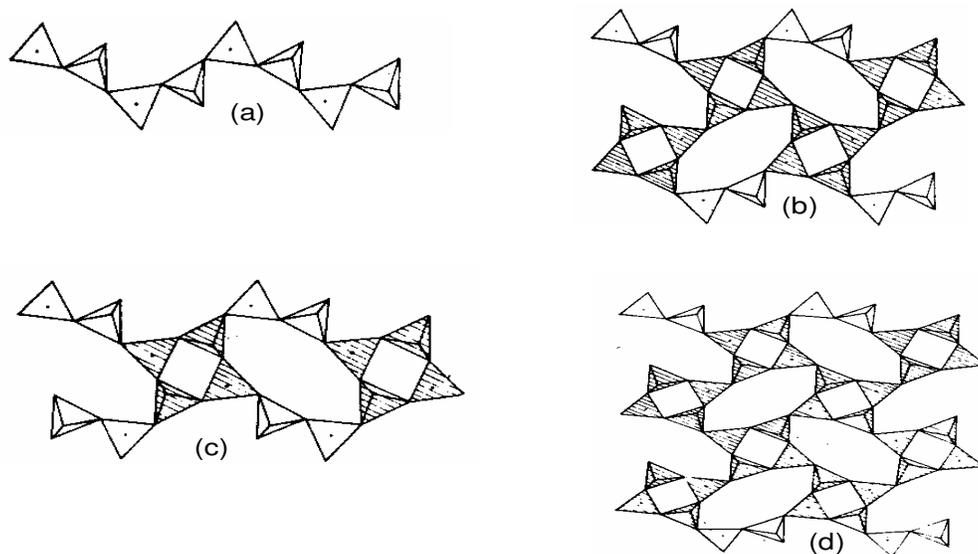


Figura 11. Representação esquemática para makatita (a), magadeíta (b), octossilicato (c) e keníaíta (d). Os tetraedros em branco representam unidades  $\text{SiO}_3\text{O}^-\text{M}^+$  e os tetraedros hachurados representam unidades  $\text{SiO}_4$ .

Neste trabalho explorou-se o composto lamelar, denominado de magadeíta, que consiste em um polissilicato hidratado lamelar de composição mais provável  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot (7-10)\text{H}_2\text{O}$  e será denominado Namag [37-39].

A síntese desse mineral foi registrada pela primeira vez em 1952 por McCulloch, sendo que o tempo de síntese necessário era de aproximadamente um mês, posteriormente, com o crescente interesse por esse material, surgiram várias formas de síntese em laboratório, empregando um tempo cada vez mais curto em condições hidrotérmicas, podendo ser obtidos até em poucas horas [37-43].

A magadeíta é um composto raro na natureza e foi descoberta curiosamente após ter sido preparada em laboratório, por Eugster em 1967, no lago Magadi localizado no vale do "Rift" Quênia, África [40]. A formação deste composto assim como de toda a família ocorre em lagos de alta alcalinidade e com algum tipo de ação hidrotérmica [40-42].

Estudos de ressonância magnética nuclear no estado sólido de  $^{29}\text{Si}$  mostram que a proporção relativa das espécies  $\text{O}_3\text{SiO}^-$  denominadas de  $\text{Q}^3$  e  $\text{SiO}_4$  denominada de  $\text{Q}^4$  variam entre 1:2 e 1:3, ou seja, considerando-se que a estrutura contém quatorze átomos de silício, o número de sítios  $\text{O}^-\text{M}^+$  ou  $^-\text{OH}$  variam entre 4,7 e 7,0. Esses estudos indicam ainda que a estrutura possui um arranjo de três fitas de tetraedros na formação de cada lamela que se conectam formando ciclos de diferentes números de componentes, com anéis de quatro, seis e oito membros.

Os dados obtidos por difração de raios-X do mineral, indicam a separação das lamelas, com forte reflexão em baixos valores de  $2\theta$ , em que se obtém o espaçamento basal pelo pico de difração (001). O valor da literatura fica em torno de 1560 pm, porém, pode sofrer pequenas variações dependendo do grau de hidratação e desidratação, que varia de acordo com o método e condição de secagem empregada [43].

A dificuldade de refinamento de sua estrutura cristalina gerou algumas controvérsias quanto à classificação deste mineral. A Strunz ID Mineral Data, classifica a magadeíta como um filossilicato, tetragonal ou pseudotetragonal, contudo, a DANA Mineral Data considera que a presença de anéis com diferentes

números de membros e a não existência da parte octaédrica, determina que a estrutura é um híbrido de filossilicato, com tipos diferentes de ciclossilicatos formados por união de fitas de inossilicatos e classifica este mineral separadamente.

Estas tabelas, no entanto, convergem com relação a alguns dados: ambas classificam a magadeíta dentro do sistema cristalino monoclinico com grupo espacial Unk ( $a = 725$ ,  $b = 725$   $c = 1569$  pm e  $\theta = 96,8^\circ$ ), birrefringência de 1,470, densidade eletrônica 2,27 elétrons  $\text{cm}^{-3}$ , fotoeletricidade 1,48 barns  $\text{elétron}^{-1}$ , ponto isoelétrico em aproximadamente pH 3,5 e dureza 2. A composição química média consiste em 4,17 % de sódio, 37,70 % de silício, 2,01 % de hidrogênio e 56,12 % de oxigênio.

A reação da Namag com ácido clorídrico por 12 h produz a substituição do cátion metálico pelo próton e leva a uma nova forma denominada de magadeíta ácida (Hmag), que possui sítios ácidos de Brønsted do tipo  $\text{SiO}_3\text{OH}$ .

A existência destes sítios ácidos na Hmag favorece reações com compostos básicos como monoaminas alifáticas, por exemplo, sendo esta a primeira parte deste estudo. O grupo  $\text{SiO}_3\text{OH}$ , também apresenta condições para reações de funcionalização com alcoxissilanos, em que se pode incorporar cadeias contendo determinados grupos orgânicos específicos para certas finalidades. A funcionalização da Hmag com finalidade de adsorção de cátions consiste na segunda parte deste trabalho.

## 1.5 Reações em compostos lamelares

Os compostos lamelares estão sujeitos a reações de intercalação, em que se introduz uma espécie química convidada no interior da matriz, sendo este tipo de reação reversível, ou seja, a espécie convidada pode ser retirada ou substituída por outra [44-47]. Neste tipo de reação obtém-se um arranjo supramolecular bidimensional. Um segundo tipo de reação consiste na modificação da superfície lamelar pela inserção, por exemplo, de um agente sililante, em que a molécula convidada se liga covalentemente à superfície da lamela de modo irreversível [3-6].

Neste segundo caso temos reações conhecidas como de funcionalização, dando o arranjo final tridimensional [48-59].

### **1.5.1 Reações de troca iônica e intercalação**

O processo de intercalação e troca iônica em sólidos lamelares já era dominado pelos chineses séculos antes de Cristo, em que introduziam alguns cátions no interior de argilas utilizadas na fabricação de porcelanas. Relatos de Aristóteles também revelam estudos utilizando areia no processo de percolação de sais marinhos em processos de troca iônica [60].

O primeiro relato oficial sobre a química de intercalação foi de Schafhautl em 1840, tentando dissolver grafita em ácido sulfúrico [60]. No entanto o processo de intercalação começou a ser extensivamente usado após 1960 [61-66].

Os processos de troca iônica estão sujeitos a algumas regras que devem ser obedecidas e que de certa forma também auxiliam na seletividade dos trocadores. A base da troca iônica está fundamentada na existência de algum tipo de carga sobre a superfície que deve ser ocupada por um agente de estabilização, um cátion em uma superfície negativa ou um ânion em uma superfície positiva [67].

A existência destas cargas está relacionada a princípios de equilíbrio químico, capacidade de difusão que relaciona, por exemplo, os raios de hidratação dos íons envolvidos e também o pH em que se encontra o meio reacional [67,68].

A forma com que as cargas se distribuem na superfície de um trocador iônico varia com o tipo de material. A incidência de cargas negativas obriga a existência de cátions para compensar a carga e gera estruturas com capacidade de troca catiônica. Enquanto a existência de cargas positivas leva obrigatoriamente a troca de ânions. Os filossilicatos e os ácidos silícicos lamelares possuem excesso de carga negativa sobre sua superfície e podem ser utilizados como trocadores catiônicos. Já os hidróxidos duplos lamelares, por exemplo, apresentam excesso de cargas positivas e servem como trocadores aniônicos.

Um fator importante a ser levado em consideração é o pH do sistema. Sabe-se que o aumento ou a diminuição do pH induz ao acúmulo de cargas na superfície, e assim em determinadas situações os materiais podem inverter a seletividade de cátions para ânions, por exemplo. Esta inversão ocorre porque os materiais possuem um ponto isoelétrico, em que as cargas positivas e negativas estão em equilíbrio, sendo que neste ponto a troca é nula. Aumentando-se o pH ocorre o acúmulo de carga negativa e o material adsorve cátions. Diminuindo-se o pH ocorre o acúmulo de cargas positivas e o material passa a adsorver ânions [67].

Esse mecanismo pode ser visualizado utilizando-se as equações de hidrólise.

Em baixo pH tem-se:  $\text{MOH} + \text{H}^+ = \text{MOH}_2^+$ , o acúmulo de carga positiva favorece a adsorção de ânions.

Em alto pH tem-se:  $\text{MOH} + \text{OH}^- = \text{MO}^- + \text{H}_2\text{O}$  o acúmulo de cargas negativas favorece a adsorção de cátions.

Os pontos isoeletrônicos dos materiais variam conforme o material sendo para caulinita, por exemplo,  $\text{pH} \sim 3$ , montmorilonita  $\text{pH} \sim 2$  e magadeíta  $\text{pH} \sim 3,5$ . Isto indica que estes compostos são bastante aptos a troca catiônica e só podem trocar ânions em baixos valores de pH, podendo ser utilizados em sistemas com pH próximo ao da água na adsorção de muitos cátions [67].

A utilização dos valores de pH deve também levar em consideração a espécie a ser adsorvida, pois se sabe que muitos cátions precipitam na forma de hidróxidos em alto pH, sendo que alguns na faixa do pH da água. A precipitação também leva em consideração, a concentração dos cátions envolvidos, como exemplos, tem-se que concentrações de  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  precipitam como hidróxidos em pH (3), (4,5), (8,5) e (9), respectivamente. Desta forma íons como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  são difíceis de serem retidos pela magadeíta, por exemplo, pois o pH teria que ser abaixado até a região do ponto isoeletrônico do material, onde a adsorção é praticamente nula. O aumento da concentração indicada leva a um abaixamento maior ainda no valor de pH em que ocorre a precipitação [67].

No entanto, neste trabalho a adsorção dos cátions foi feita em compostos de Hmag funcionalizados e não diretamente na Namag. Para intercalação direta na Hmag sem estar funcionalizada, utilizou-se monoaminas primárias. Estas aminas em solução aquosa podem sofrer protonação recebendo o hidrogênio da água ficando com o grupo  $R-NH_3^+$  (em que R é uma cadeia carbônica), que termina por ser trocada pelo hidrogênio do grupo Si-OH. Neste caso têm-se uma típica reação de troca iônica. Uma segunda forma pode ocorrer e consiste na reação do tipo ácido base de Bronsted, em que a amina recebe o próton diretamente do grupo Si-OH assim forma-se um grupo  $SiO^-NH_3^+$ .

O interesse em se utilizar aminas, pode ser explicado como forma de verificar a interação de compostos nitrogenados desde que protonados na estrutura da Hmag. Os compostos nitrogenados são essenciais à vida, pois todos os aminoácidos, por exemplo, possuem nitrogênio na estrutura e as plantas necessitam deste elemento. Outros compostos industriais como muitos corantes fertilizantes e defensivos agrícolas possuem nitrogênio e podem poluir o ambiente. Desta forma é justificável o uso de aminas com o intuito de entender os mecanismos e a capacidade apresentada pela Hmag na retenção de compostos nitrogenados.

As incorporações das aminas no interior das lamelas podem ser facilmente verificadas pela variação no ângulo de difração do pico basal, sendo também possíveis de serem caracterizadas pela presença de bandas do intercalante no espectro na região do infravermelho que são ausentes na Hmag e também podem ser detectados através da ressonância magnética nuclear no estado sólido de  $^{13}C$ . Os dados desta primeira parte são interessantes para se saber como ocorre a modificação da estrutura e de que forma as aminas se alojam no interior da lamela, levando em consideração quais são as condições energéticas do processo. A figura 12 ilustra as formas em que as moléculas convidadas podem se alojar no interior da molécula hospedeira.

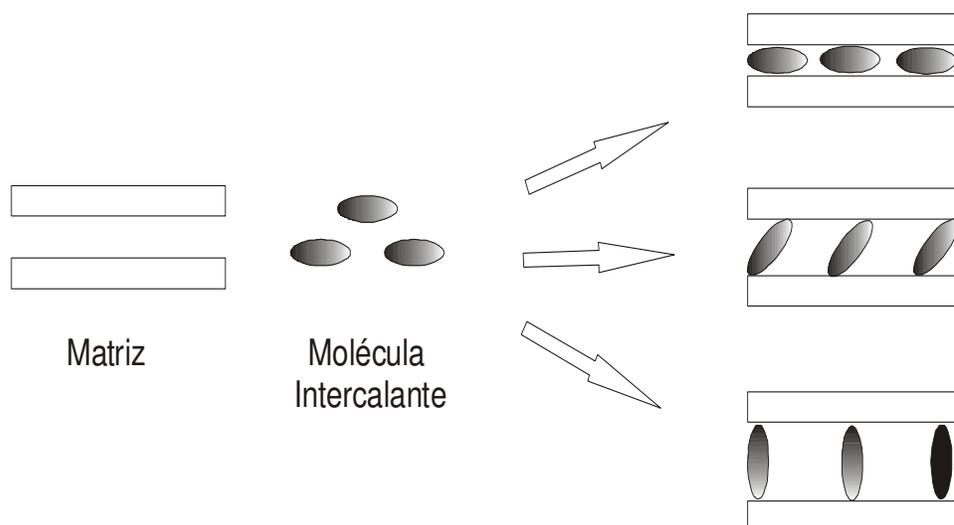


Figura 12. Representação esquemática das possíveis formas de alojamento da molécula convidada dentro da matriz hospedeira.

Segundo a figura 12, pode-se observar que existem três possibilidades de intercalação. A primeira mostra o intercalante disposto em paralelo com as lamelas da matriz, nesta situação o valor encontrado para o espaçamento basal aumenta pouco em relação ao espaçamento da matriz. A segunda apresenta um arranjo inclinado e o aumento do espaçamento basal é intermediário. No terceiro caso a disposição do intercalante é vertical, esta configuração produz um aumento do espaçamento basal comparável ao comprimento da molécula inserida no espaço interlamelar. Outras possibilidades também existem como a formação de duplas camadas.

### 1.5.2 Reações de modificação na superfície da sílica

A segunda parte do trabalho consistiu na introdução de agentes sililantes na estrutura da Hmag obtendo-se uma estrutura modificada com grupos funcionais de interesse, presos de forma irreversível. Neste caso, utilizou-se como grupos funcionais o nitrogênio de grupos amins e o enxofre proveniente do grupo mercapto. Estes sítios básicos foram utilizados na incorporação de cátions divalentes em uma típica reação ácido base, com complexação dos cátions de interesse nestes grupos funcionais [48-56].

As reações de modificação na Hmag ocorrem de forma análoga à modificação em sílica, pois os grupos reativos, possíveis são quimicamente idênticos.

As possibilidades de reação são duas, a primeira consiste na substituição nucleofílica no átomo de silício do grupo siloxano [68,69]. A segunda que é mais efetiva e ocorre utilizando-se os grupos OH do grupo silanol [70].

Os grupos silanóis possuem a habilidade de reagir com grupos organossilil, obtendo-se um novo material com natureza híbrida inorgânica/orgânica. A interação se dá de forma covalente, tornando este processo resistente à remoção do grupo ancorado por solventes orgânicos ou água. A figura 13 ilustra um processo simples de modificação de uma sílica utilizando-se um organossilano.

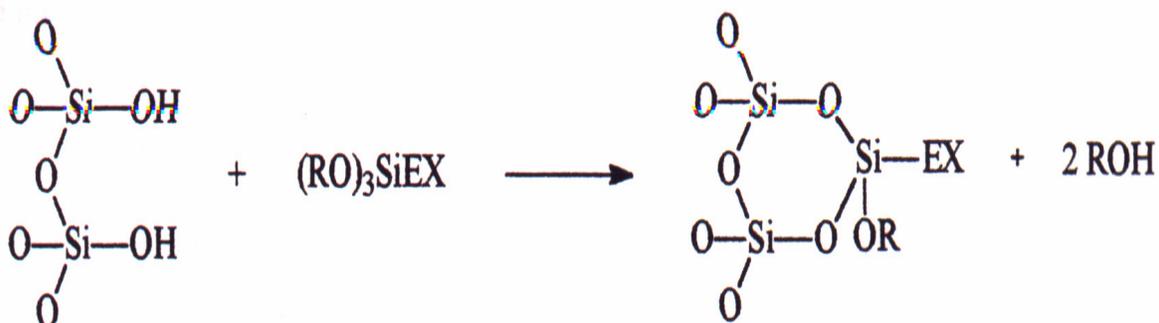


Figura 13. Reação de funcionalização na superfície da sílica gel, utilizando um organossilano, em que EX indica uma cadeia orgânica.

A forma com que ocorre a ligação covalente do silício do sililante com o silício da estrutura pode ser acompanhada por RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido [53,58,71,72]. Esta interação pode ocorrer de várias formas: a) a interação do sililante pelos três átomos de oxigênio do grupo alcóxi, por exemplo, com três átomos de silício distintos da matriz lamelar, este arranjo promove o aparecimento de um pico denominado  $T^3$ , b) a interação de apenas dois oxigênios do sililante com dois silícios da matriz originando um grupo  $T^2$ , caso o grupo remanescente do sililante seja um grupo OH. Se o grupo remanescente for do tipo  $(\text{CH}_3)_2\text{SiSiO}_3\text{R}$  (R é um radical orgânico), têm-se grupos denominados de M. Um grupo denominados

D<sup>1</sup> ocorrer quando um grupo remanescente for do tipo (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHSiR . Outros tipos de possíveis grupos estão ilustrados na figura 14 [71-76].

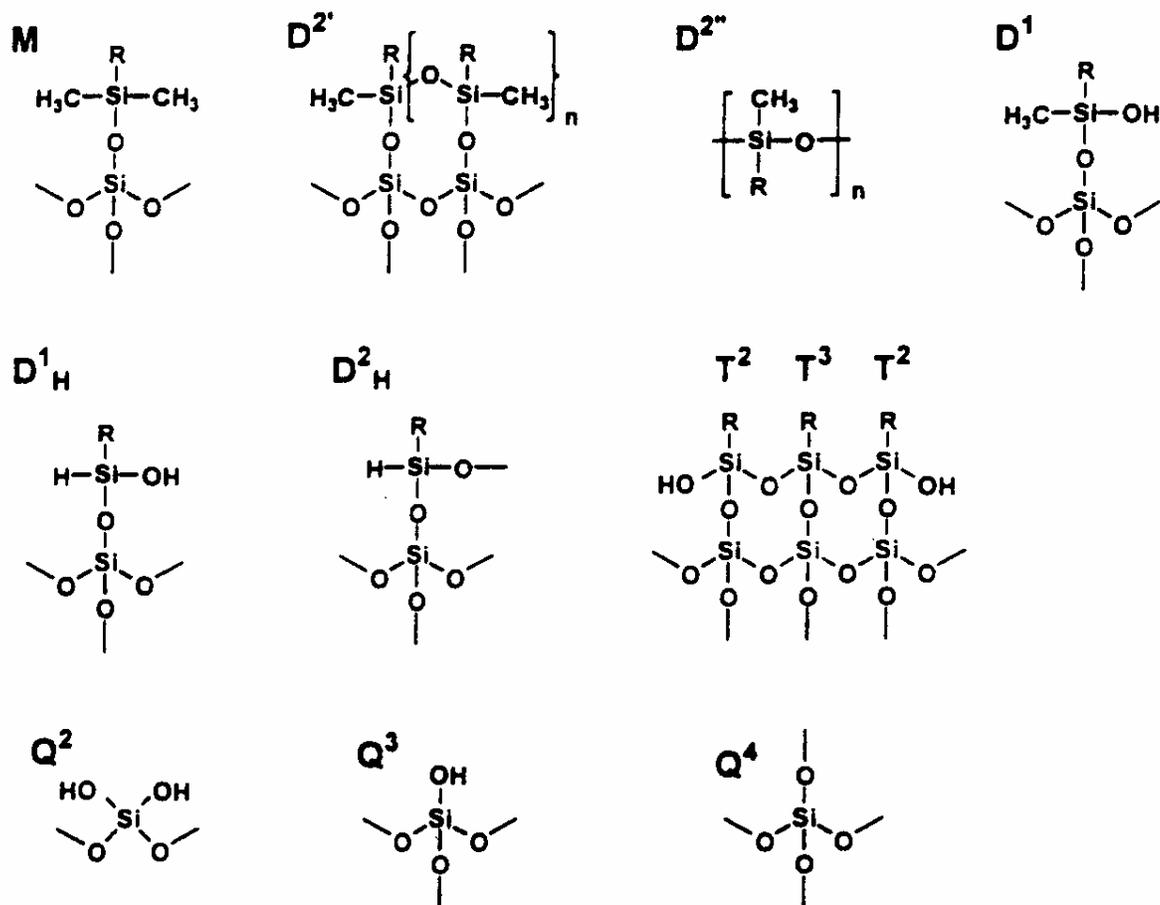


Figura 14. Formas de imobilização dos agentes siliantes em Hmag com respectivos sinais apresentados por RMN de <sup>29</sup>Si.

No caso da funcionalização a difração de raios-X e a espectroscopia na região infravermelho também, contribuem para dar indícios da incorporação de funções orgânicas na estrutura da magadeíta.

Apesar das cadeias pendentes se ligarem de forma irreversível, os íons adsorvidos por seus grupos funcionais podem ser removidos e a estrutura modificada reutilizada para novas adsorções. A figura 15 ilustra uma estrutura lamelar modificada, tendo como sítios básicos o nitrogênio que é utilizado como adsorvente para metais divalentes M<sup>2+</sup>.

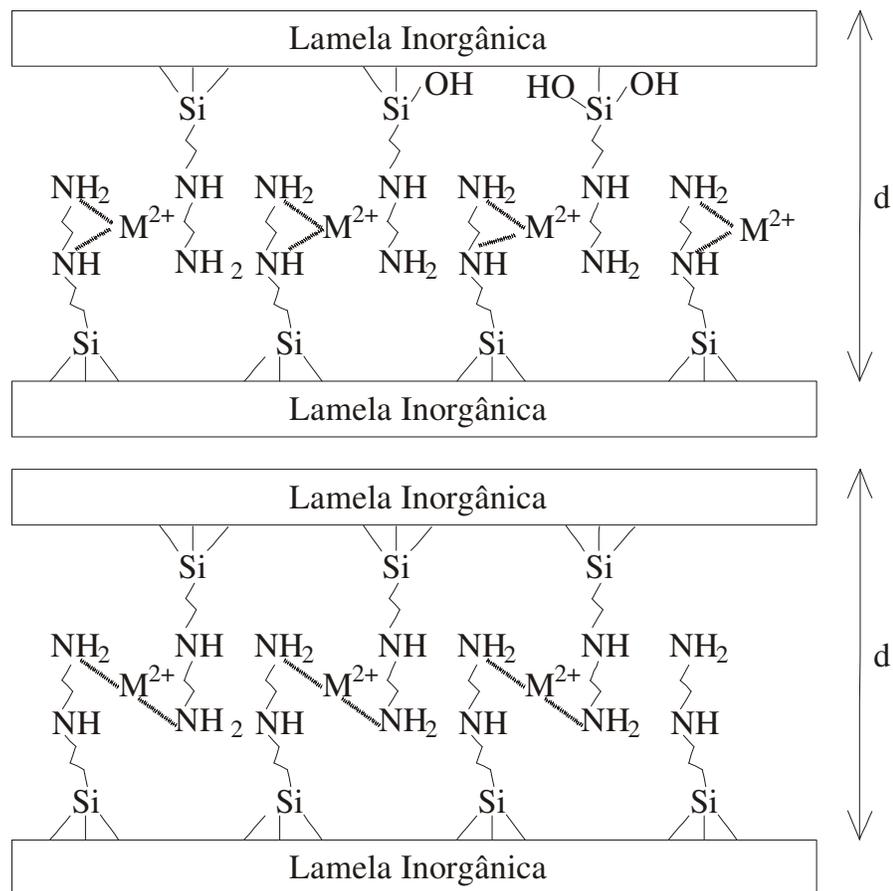


Figura 15. Representação esquemática de um material lamelar funcionalizado com N-3-trimetoxissililpropil(etilenodiamina). A parte superior relata a possibilidade da formação de um quelato na complexação do íon metálico, a parte inferior sugere uma complexação com cadeias vizinhas.

## 2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho consistem em obter híbridos inorgânicos orgânicos e verificar a capacidade e espontaneidade da intercalação com monoaminas alifáticas  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 1$  a  $6$ ) na Hmag e na capacidade e espontaneidade de adsorção de íons divalentes (Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg) nos compostos híbridos de magadeíta modificada com os agentes sililantes [3-aminopropiltrimetoxissilano (1N), N-3-trimetoxissililpropil(etilenodiamina) (2N), N-3-trimetoxissililpropil(etilenotriamina) (3N) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (1S)] bem como a verificação da possibilidade da reutilização destas matrizes.

## 3. Parte Experimental

### 3.1 Obtenção das matrizes sódica e ácida de magadeíta

A síntese da Namag foi obtida adicionando-se em uma autoclave de Teflon que é colocado dentro de uma camisa de aço, uma suspensão contendo 20,0 g (0,33 mol) de  $\text{SiO}_2$  amorfa (Merck) com área de aproximadamente  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume de poro de  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e distribuição de tamanho de partícula de 0,063-0,200 mm, com  $75,0 \text{ cm}^3$  de uma solução  $0,95 \text{ mol dm}^{-3}$  de hidróxido de sódio (Nuclear). A autoclave foi mantida em uma estufa a 423 K durante 72 h. O produto da reação foi separado por filtração, lavado com  $100 \text{ cm}^3$  de uma solução de hidróxido de sódio  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ , em seguida lavado com água desionizada para remover o excesso de sódio até o pH atingir 9,0. O composto foi seco em estufa a 323 K por 24 h. A protonação da Namag foi feita pelo seu tratamento com ácido clorídrico (Synth)  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$  até o pH atingir 2,0. A solução foi então deixada sob agitação mecânica por 12 h à temperatura ambiente. A H-mag, foi separada por filtração, lavada com  $20 \text{ cm}^3$  de HCl  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$  e posteriormente com água desionizada para remover o excesso de cloreto até o pH igualar-se ao da água de lavagem e finalmente seca em estufa a 323 K por 24 h [58,77-80].

### 3.2 Obtenção da magadeíta intercalada com monoaminas

Para o processo de intercalação as monoaminas alifáticas  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 1$  a  $6$ ) (Aldrich) foram destiladas previamente em sistema de vácuo. Na intercalação utilizou-se  $2,50 \text{ cm}^3$  de soluções das aminas com concentrações em torno de  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  padronizadas com o ácido clorídrico que foi previamente padronizado com carbonato de sódio  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ . Na operação de intercalação as soluções de aminas foram adicionadas a  $100 \text{ cm}^3$  de água desionizada (gerando soluções de  $0,0122 \text{ mol dm}^{-3}$ ) e utilizou-se aproximadamente  $100 \text{ mg}$  da matriz magadeíta. O produto obtido foi separado por centrifugação, lavado com água desionizada e seco a vácuo [58,77-80].

### 3.3 Obtenção das magadeítas funcionalizadas

A Hmag foi funcionalizada 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(propil-etilenodiamina)  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$  (2N), N-3-trimetoxissilil(propil-etilenotriamina)  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$  (3N) e 3-mercaptopropil-trimetoxissilano  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$  (1S) (Aldrich). Os agentes sililantes foram utilizados sem prévia purificação. As formas funcionalizadas serão denominadas, de 1Nmag, 2Nmag, 3Nmag e 1Smag, respectivamente.

Para a funcionalização utilizou-se um balão de três bocas de capacidade de  $500 \text{ cm}^3$  adicionou-se  $5,0 \text{ g}$  de Hmag e  $5,0 \text{ cm}^3$  de um dos agentes sililantes (1N, 2N, 3N ou 1S) e  $200 \text{ cm}^3$  de tolueno (Synth) previamente seco. A adição dos sililantes foi feita na presença de gás inerte nitrogênio para evitar a hidrólise prematura. O sistema é montado de forma que por uma das bocas se introduz o nitrogênio em outra a haste do agitador mecânico e na terceira um condensador de refluxo protegido com guarda secante (sílica azul ou cloreto de cálcio). A reação é mantida por  $72 \text{ h}$  em refluxo sempre com borbulhamento do gás inerte e agitação. Após as  $72 \text{ h}$  o sistema é desmontado e o composto é filtrado e lavado com metanol (Synth) a quente e água desionizada para hidrolisar os resíduos de metoxila que possam ter permanecido. Posteriormente, o composto é lavado com

acetona (Synth) a quente utilizando o sistema de Soxhlet por um período de aproximadamente 48 h, com trocas periódicas de acetona. Finalmente o produto foi seco a vácuo [81].

### **3.4 Adsorção de íons metálicos divalentes nas matrizes funcionalizadas**

Para o processo de adsorção dos cátions na forma de nitrato para;  $\text{Co}^{2+}$  (Carlo Erba),  $\text{Ni}^{2+}$  (Vetec),  $\text{Cu}^{2+}$  (Vetec),  $\text{Zn}^{2+}$  (Carlo Erba),  $\text{Cd}^{2+}$  (Riedel) e  $\text{Hg}^{2+}$  (Riedel), utilizou-se  $2,00 \text{ cm}^{-3}$  de soluções padronizadas com EDTA próximas de  $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$  dos cátions, adicionadas em  $20 \text{ cm}^3$  de água desionizada e  $0,100 \text{ g}$  da matriz. A mistura foi submetida à agitação orbital em temperatura controlada de  $(298 \pm 1) \text{ K}$  por 12 h. O produto obtido foi separado por centrifugação, lavado com água desionizada e seco a vácuo.

### **3.5 Reutilização das magadeítas para nova adsorção**

As estruturas intercaladas com aminas bem como os compostos funcionalizados com cátions divalentes foram submetidos a um tratamento com ácido clorídrico  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  por 12 h a fim de se retirar às aminas e os cátions do interior das estruturas. Posteriormente os compostos foram lavados com água desionizada e secos em vácuo. Os materiais foram submetidos novamente ao processo de intercalação de aminas e adsorção de cátions, segundo procedimento anteriormente descrito.

### **3.6 Caracterizações**

#### **3.6.1 Difração de raios-X**

As difrações de raios-X de todos os compostos foram feitas utilizando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD600, (30/20 kV/mA), com fonte de

radiação  $\text{CuK}_\alpha$  e filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  entre 1,5 e  $50^\circ$ .

### **3.6.2 Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros foram obtidos com um equipamento Bruker. Para os espectros de  $^{29}\text{Si}$ , as condições utilizadas foram: temperatura de 298 K, tempo de relaxação de 3,0 s, tempo de aquisição de 27 ms, com frequência de 19230,8 Hz e 20480 repetições. As condições para os espectros de  $^{13}\text{C}$  foram; temperatura de 298 K, tempo de relaxação de 1 ms, tempo de aquisição de 0,819 s, com frequência de 20000,0 Hz e 4096 repetições. Para o  $^{23}\text{Na}$  o tempo de relaxação foi de 3 s com tempo de aquisição 0,0275 s.

### **3.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros foram obtidos utilizando um equipamento Bomem MB, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os dados foram coletados na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e utilizando pastilhas de KBr.

### **3.6.4 Termogravimetria**

As curvas termogravimétricas foram feitas com equipamento DuPont 2100 no intervalo de temperatura de 298 a 1298 K com velocidade de varredura de  $0,167\text{ K s}^{-1}$  utilizando nitrogênio como gás de arraste a um fluxo de  $1,67\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ .

### **3.6.5 Determinação da área superficial e volume de poros**

Os valores sobre a área superficial e volume de poros foram coletados através da isoterma de adsorção de nitrogênio sob vácuo e temperaturas de 77 K, por um analisador Micromeritics ASAP 2010. O modelo de equação usado para a isoterma de área foi o DBET (Dubinin, Brunauer, Emmett e Teller) e para a determinação da distribuição média do diâmetro de poros o BJH (Barret, Joyer e

Halenda) e t-plot. Os compostos previamente foram aquecidos em temperatura de 373 K sob vácuo. Os dados para a construção das curvas de adsorção/dessorção e da distribuição do tamanho de poros, foi feita com os valores indicados pelo software do equipamento.

### **3.6.6 Determinação da quantidade de agente sililante imobilizada**

Esta determinação foi feita por um equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400, sendo as amostras submetidas a vácuo e aquecimento a 373 K.

### **3.6.7 Obtenção das isotermas de intercalação das monoaminas**

Nos experimentos para se determinar a quantidade de amina intercalada, utilizou-se o método da batelada, em que quantidades variáveis com incrementos de 0,10 cm<sup>3</sup> a partir de um volume inicial de 0,50 cm<sup>3</sup>, para cada amina padronizada em torno de 0,50 mol dm<sup>-3</sup>, foram adicionadas a 20 cm<sup>3</sup> de água desionizada e aproximadamente 50 mg da matriz. Cada frasco contendo uma quantidade de amina foi introduzido em uma incubadora termostatizada em (298 ± 1) K com agitação orbital por 24 h definido por uma isoterma de tempo. As suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante separado, sendo que alíquotas de 1,00 cm<sup>3</sup> foram tituladas com HCl padronizado 0,10 mol dm<sup>-3</sup>, utilizando como indicador uma solução de verde de bromocresol e vermelho de metila na proporção 5:1 em volume.

O valor do número de moles fixado na matriz ( $N_f$ ) para cada ponto da batelada necessário para a construção da isoterma foi determinado segundo a equação 1:

$$N_f = (C_i - C_s)V / m \quad (\text{eq: 1})$$

em que:  $C_i$  é a concentração inicial,  $C_s$  é a concentração final determinada no sobrenadante,  $V$  é o volume da alíquota utilizada e  $m$  é a massa do material utilizado.

A quantidade do número máximo de moles necessário para a formação de uma monocamada segundo o modelo de Langmuir pode ser determinado pela equação 2 [77-79,82-85]:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_s \times b)} \quad (\text{eq: 2})$$

em que;  $C_s$  é a concentração em  $\text{mol dm}^{-3}$  do sobrenadante em equilíbrio,  $N_s$  é o número máximo de moles na formação da monocamada e  $b$  é uma constante de proporcionalidade que contempla a constante de equilíbrio  $K$ .

A forma linearizada da isoterma permite encontrar o valor de  $N_s$  que é fundamental para a seqüência do trabalho. O valor de  $N_s$  corresponde ao inverso do coeficiente angular da forma linearizada da curva descrita pela equação 2. O quociente entre o coeficiente angular e linear desta mesma curva permite a determinação da constante  $b$ , sendo este valor próximo ao valor da constante de equilíbrio  $K$ , para um processo de formação de uma monocamada.

A figura 16 ilustra a adsorção da etilamina e a figura 17 sua linearização.

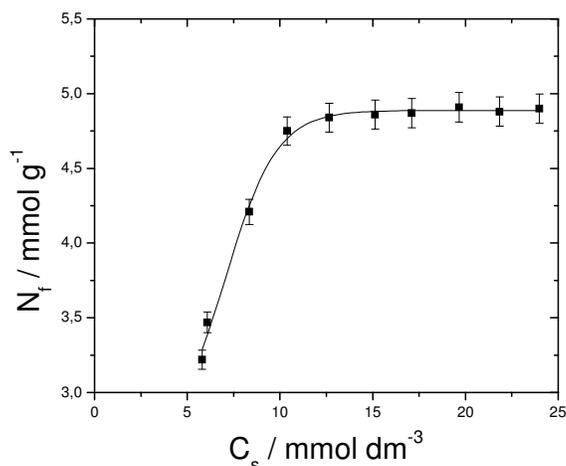


Figura 16. Isotherma de adsorção da etilamina no composto Hmag.

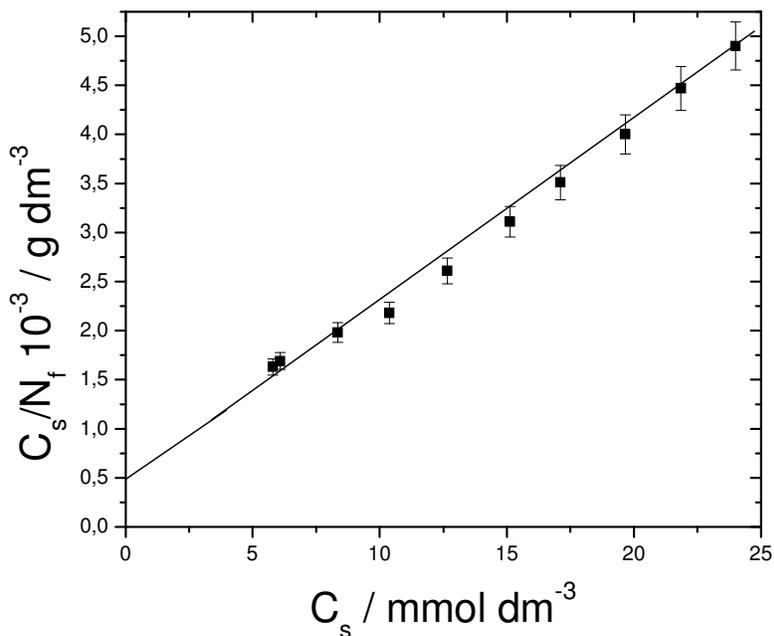


Figura 17. Linearização da curva de adsorção da etilamina em Hmag, para obter um valor de  $N_s$  de  $4,90 \text{ mmol g}^{-1}$  e constante  $K = 2402$ .

### 3.6.8 Procedimento para determinação da adsorção dos íons metálicos divalentes

A quantificação da capacidade de adsorção dos cátions divalentes por grama de magadeíta funcionalizada  $N_s$ , foi feita de maneira análoga a intercalação das monoaminas, utilizando o método da batelada. O teor de cátions no sobrenadante foi determinado por ICP-OES em um equipamento da Perkin Elmer 3000DV. Para a leitura os sobrenadantes sofreram diluições para adequar sua concentração à janela de leitura do equipamento. O valor de cada  $N_s$  foi determinado pela equação 1. O modelo utilizado na análise da isoterma construída por cada ponto foi o de Langmuir descrito pela equação 2, igualmente ao processo de intercalação.

Neste caso os valores de  $N_s$  e  $b$  são extraídos da curva de forma análoga à descrita para o processo de intercalação de monoaminas. A Figura 16 ilustra uma isoterma e sua forma linearizada para a adsorção de  $Hg^{2+}$  em 2Nmag.

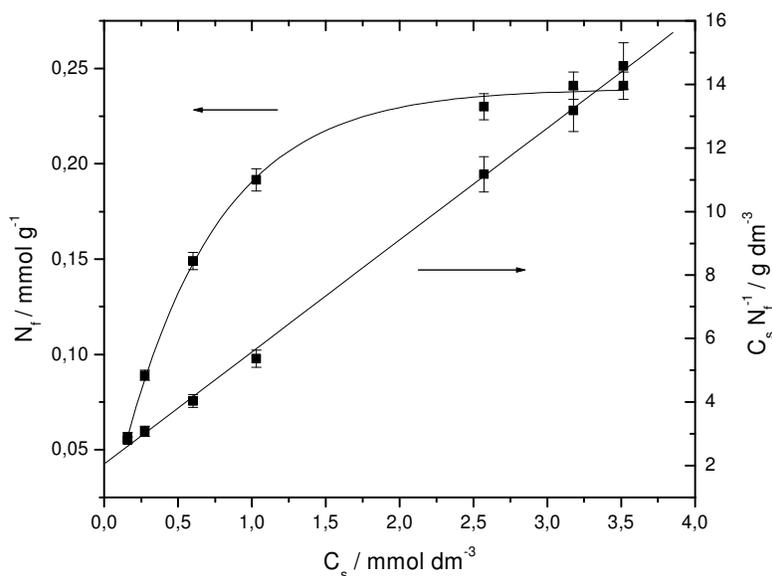


Figura 18. Isotherma de adsorção de  $Hg^{2+}$  em 2Nmag e sua forma linearizada segundo o modelo de Langmuir.

### 3.6.8 Determinação das grandezas termoquímicas

A determinação das grandezas termoquímicas no processo de intercalação das monoaminas na matriz lamelar Hmag foi acompanhada por titulação calorimétrica em que se utilizou um Microcalorímetro Isotérmico LKB 2277, as amostras foram analisadas em temperatura termostatizada de  $(298,15 \pm 0,20)$  K [77-79, 82-85].

Inicialmente, uma suspensão contendo aproximadamente 15 mg de Hmag e  $2,0 \text{ cm}^3$  de água desionizada foi introduzida na ampola de reação. A ampola é introduzida dentro do vaso reacional com a temperatura termostatizada e sob agitação mecânica. Após o sistema entrar em equilíbrio alíquotas de  $0,010 \text{ cm}^3$  da

solução de amina ( $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ ) ou dos cátions ( $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ ) foram introduzidas por uma microsseringa automática, sendo que entre cada injeção deve-se esperar o tempo necessário para que o sistema entre novamente em equilíbrio. O efeito é monitorado até que todos os efeitos térmicos registrados pela curva potência versus tempo sejam constantes, indicando que o único processo restante é o de diluição da amina ou cátion em água. Um segundo experimento, foi realizado sem a presença da matriz Hmag ou a Hmag, quimicamente modificada e mantidas as demais condições. Este experimento visa determinar o efeito térmico proveniente do processo de diluição das aminas e os cátions em água. Os valores determinados pelo processo de diluição devem ser subtraídos do processo de titulação com a matriz a fim de se descontar a diluição restando apenas o efeito térmico resultante do processo de interação. Um terceiro experimento foi feito com uma suspensão de igual proporção de matriz em água só que desta vez se introduziu alíquotas de água a fim de se observar se existia algum efeito térmico devido à hidratação da Hmag, além do produzido pela própria dispersão. Estes efeitos foram nulos e, portanto, descartados, caso contrário também deveriam ser subtraídos do valor de titulação da Hmag com amina. Um último teste foi à introdução de soluções de metais na Namag e na Hmag não modificada, este experimento indicou valores equivalentes ao processo de diluição, indicando que a modificação química é necessária para adsorção de cátions.

Os valores obtidos de cada efeito térmico são colocados em um gráfico que no sentido que se obedeça à formação, de uma monocamada que pode ser descrita pelo modelo de Langmuir. Na montagem da curva, cada efeito subsequente deve ser somado ao anterior e assim até o último da mesma forma o número de moles adicionados deve ser sempre somado ao anterior. A equação termodinâmica modificada que contempla a isoterma de Langmuir está demonstrada na equação 3.

A figura 19 ilustra algumas partes do microcalorímetro utilizado nos experimentos.

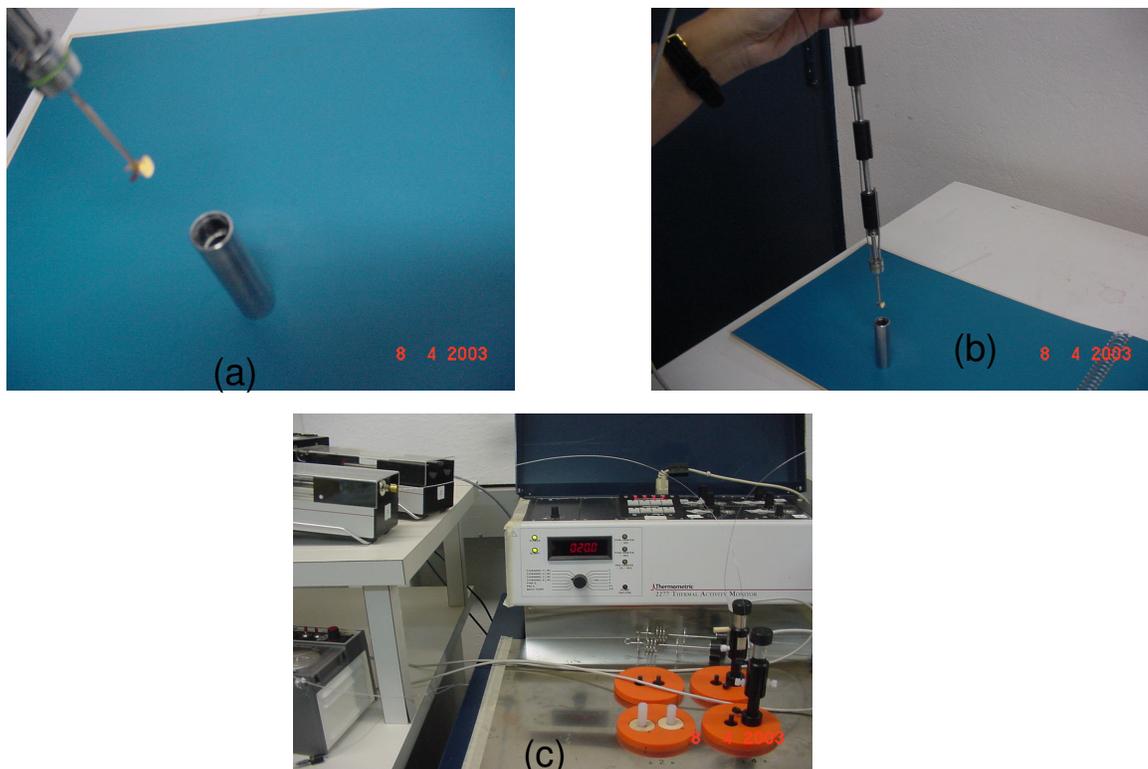


Figura 19. Ilustração de partes do microcalorimetro; em (a) verifica-se a ampola em que se introduz a solução ou suspensão a ser analisada, nota-se na a parte superior esquerda a hélice responsável pela agitação constante da suspensão; em (b) tem-se uma vista parcial da torre calorimétrica os cilindros pretos funcionam como trocadores de calor para auxiliar na estabilização da temperatura; em (c) tem-se uma vista da torre já inserida no vaso de titulação, na parte esquerda superior estão as bombas injetoras automáticas.

$$\frac{X}{\Delta_r h} = \frac{1}{(K - 1)\Delta_{\text{int}} h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}} h} \quad (\text{eq: 3})$$

em que; X é a fração molar do sobrenadante na formação da monocamada,  $\Delta_r h$  é o efeito térmico resultante do somatório do processo de titulação, K é uma

constante que contempla a constante de equilíbrio e  $\Delta_{int}h$  é o efeito térmico da formação da monocamada para cada ponto da titulação calorimétrica.

A figura 20 ilustra uma curva típica de titulação calorimétrica para o processo de diluição da n-propilamina.

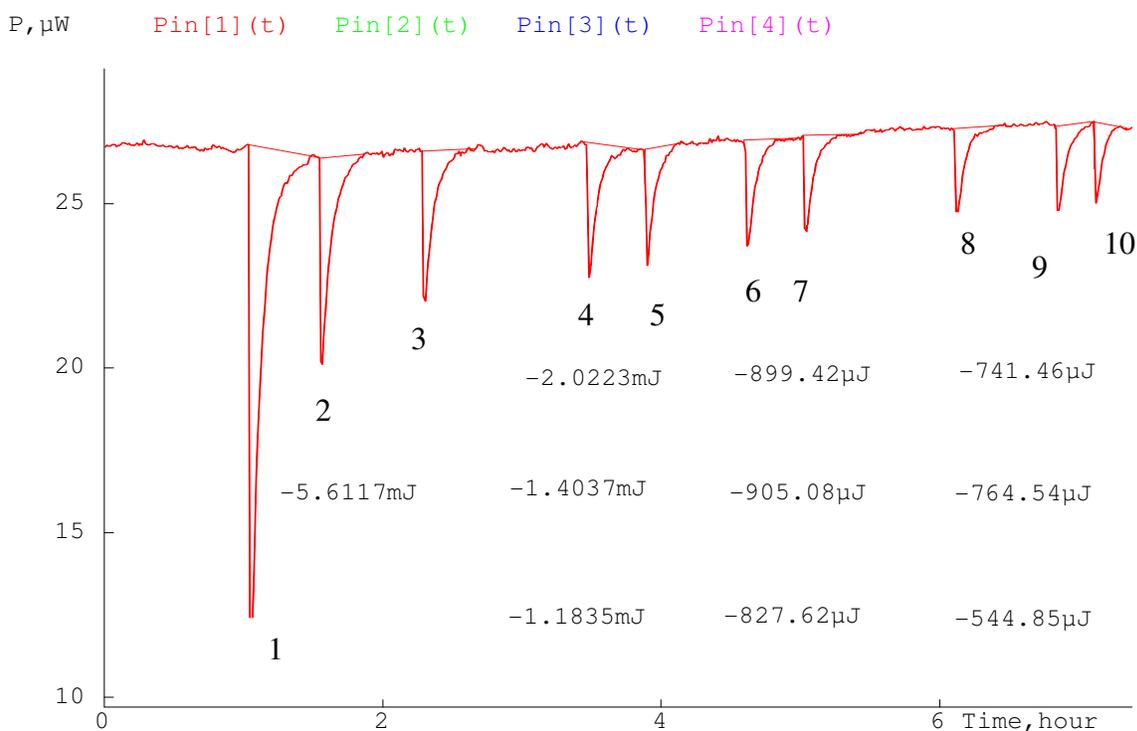


Figura 20. Titulação calorimétrica para o processo de diluição da n-propilamina, notando-se que para cada pico corresponde um valor de efeito térmico. Os valores indicados representam o efeito térmico de cada adição. Pico 1 = (-5,6117 mJ), pico 2 = (-2,0223 mJ), pico 3 = (-1,4037 mJ), pico 4 = (-1,1835 mJ), pico 5 = (-905,08 µJ), pico 6 = (-899,42 µJ), pico 7 = (-827,62 µJ), pico 8 = (-741,46 µJ), pico 9 = (-764,54 µJ) e pico 10 = (-544,84 µJ).

Novamente, os dados termoquímicos fundamentais devem ser extraídos da forma linearizada da isoterma de forma análoga ao método da batelada, em que o inverso do coeficiente angular corresponde ao valor de  $\Delta_{int}h$  e o  $\Delta_{int}H$  é o valor do  $\Delta_{int}h$  dividido por  $N_s$ . O quociente entre o coeficiente angular e o linear adicionado

do valor 1 (um) indica a constante de equilíbrio K [77-79, 82-86]. A equação 4 demonstra como se obtêm  $\Delta_{\text{int}}H$  e a equação 5 como se obtêm K.

$$\Delta_{\text{int}}H = \Delta_{\text{int}}h/N_s \quad (\text{eq: 4})$$

em que  $\Delta_{\text{int}}H$  é a entalpia em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{int}}h$  é o efeito térmico somado para todos os pontos da titulação calorimétrica expresso em  $\text{J g}^{-1}$  e  $N_s$  é a quantidade adsorvida em  $\text{mmol g}^{-1}$ .

$$K = A/(B+1) \quad (\text{eq: 5})$$

em que, K é a constante de equilíbrio, A é o coeficiente linear da curva de titulação calorimétrica linearizada e B é o coeficiente linear desta mesma curva.

A figura 21 ilustra a adsorção calorimétrica de etilamina em Hmag e a figura 22 ilustra sua linearização.

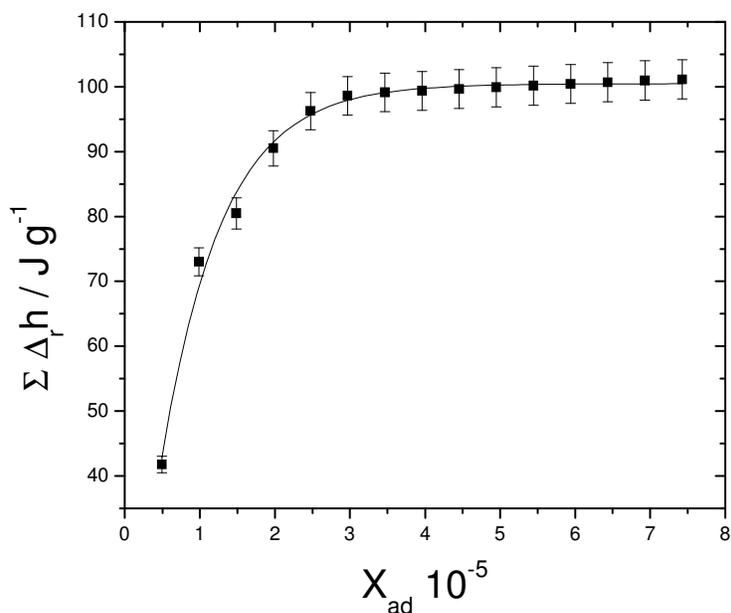


Figura 21. Isoterma de adsorção calorimétrica da etilamina em Hmag.

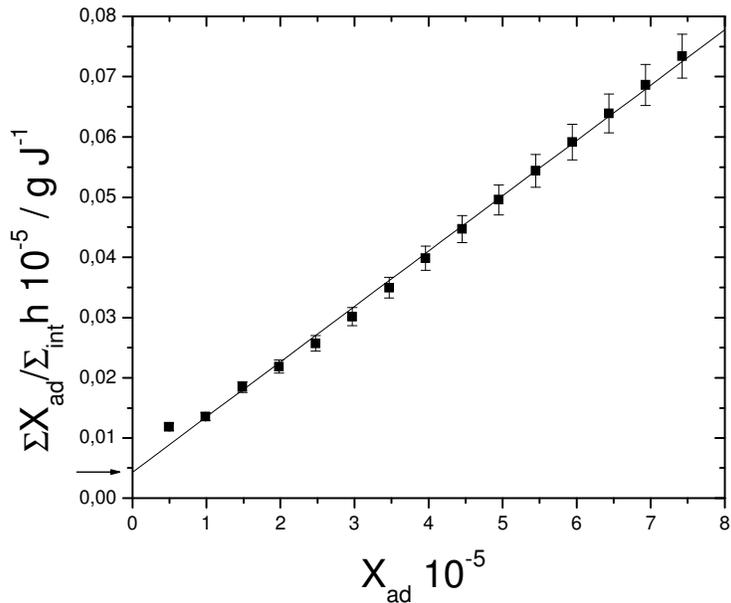


Figura 22. Linearização da isoterma de adsorção da etilamina em Hmag, para obter os valores de entalpia de  $\Delta_{int}H = -20,64 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $K = 7225$ .

A isoterma resultante da titulação calorimétrica e sua linearização para o  $\text{Cd}^{2+}$  com a superfície modificada com 2N (2Nmag) está ilustrada na Figura 23.

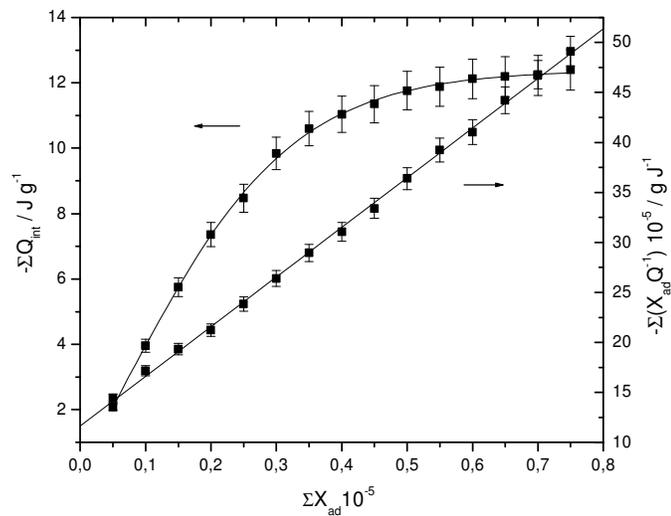


Figura 23. Isotherma da titulação calorimétrica resultante de  $\text{Cd}^{2+}$  na matriz 2N-mag e sua forma linearizada segundo o modelo de Langmuir.

A determinação dos demais parâmetros termoquímicos é feita através das equações 6 para cálculo da energia livre de Gibbs ( $\Delta_{\text{int}}G$ ) e 7 para o cálculo da entropia ( $\Delta_{\text{int}}S$ ).

$$\Delta_{\text{int}}G = -RT\ln K \quad (\text{eq: 6})$$

$$\Delta_{\text{int}}G = \Delta_{\text{int}}H - T \Delta_{\text{int}}S \quad (\text{eq: 7})$$

em que, R é a constante universal dos gases que neste caso tem valor  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

### 3.6.9 Determinação da coordenação do cobre por ANES E EXAFS

A absorção de raios-X foi determinada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil, que possui um anel com energia de 1,37 GeV e corrente média de 90-130 mA. Nos experimentos para definição da borda K do Cu, utilizou-se um monocromador de Si (111) com energia de calibração de 8979 eV em que observou a primeira inflexão para a absorção da borda do cobre. Os espectros para Cu-1Nmag foi, utilizado câmaras de ionização e método de transmissão. Para o composto Cu-1Smag foi utilizado o método de fluorescência com detector de  $^{13}\text{Ge}$ . Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. A utilização de câmara de fluorescência para o Cu-Smag, se justificou pela baixa concentração do cátion nesta estrutura, o que exigiu a utilização desta técnica que é mais sensível.

Foram realizadas medidas para a borda K do cobre em um intervalo de 8900-10000 eV em diferentes intervalos de coleta (3,0; 2,0; 1,0 e 0,5 eV). O gráfico expressado é um valor médio destas determinações.

O tratamento dos dados utilizou o programa Athena 0.8030 e o ajuste das curvas o programa Artemis 0.7008 [87]. Para a normalização dos dados utilizou-se uma regressão linear para a pré borda e uma regressão polinomial para a região do EXAFS.

A energia foi selecionada arbitrariamente para um máximo de  $\mu(E)$ . O  $\chi(k)$  foi extraído uma função cúbica e o  $k^2$  para o espectro EXAFS pela transformada

de Fourier do espaço R no intervalo de 0,22 a 1,25 nm<sup>-1</sup> para o Cu-1Nmag. Para o Cu-1Smag a transformada de Fourier no espaço R utilizou um intervalo de 0,08 a 0,25 e 0,25 a 0,38 nm<sup>-1</sup> para a primeira e segunda esfera de coordenação, respectivamente [88]. Os padrões de comparação utilizados foram Cu(OH)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> e CuO. O que melhor se ajustou foi o de Cu(OH)<sub>2</sub>, que teve sua coordenação atômica calculada por dados cristalográficos [89], pelo programa Atoms 3.0 [90]. Os desvios para a borda K foram de 0,1 a 0,2 nm para a primeira esfera de coordenação e desvios entre 0,3 a 0,5 nm para a segunda esfera e 5 % para os números de coordenação.

## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão discutidas as técnicas de caracterização da Namag, Hmag e Hmag funcionalizada. Também serão apresentados os resultados para a intercalação da Hmag com monoaminas alifáticas, e sua reutilização para nova intercalação após a remoção das aminas por lixiviação com ácido clorídrico. Os resultados apresentados discutirão tanto a capacidade de intercalação quanto as grandezas termodinâmicas envolvidas como entalpia, energia livre de Gibbs e entropia do processo de intercalação.

A Hmag funcionalizada também será discutida em função da capacidade de complexação de metais de transição e de sua reutilização para a mesma finalidade após remoção do metal. Esses valores também serão discutidos levando-se em conta as grandezas termodinâmicas.

### 4.1 Caracterização por DRX

A distância basal foi determinada pelo plano de difração (001), segundo a lei de Bragg [91], demonstrada na equação 8.

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq :8})$$

em que,  $n$  é um número inteiro que determina a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, tendo sido utilizado 154,06 pm e  $\theta$  é o ângulo incidente referente à reflexão de cada plano (ângulo de Bragg).

#### 4.1.1 DRX para Namag e Hmag e Hmag intercalada com monoaminas alifáticas

Os difratogramas, para a Namag e Hmag estão ilustrados na figura 24.

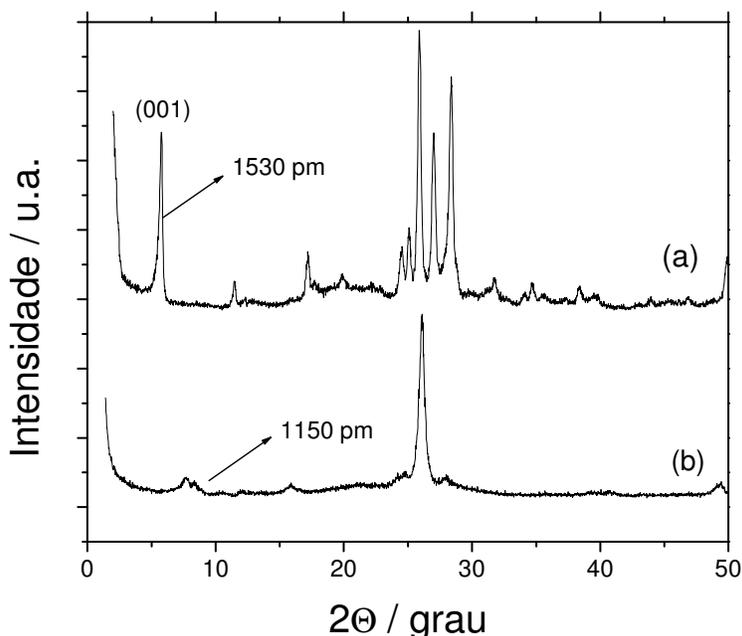


Figura 24. Difractometria de raios-X para: Namag (a) e Hmag (b).

Como mostra a figura 24, a distância da separação entre as camadas para a Namag é de 1530 pm. Os demais picos se correlacionam com os demais planos cristalinos de átomos entre as lamelas. A troca do sódio pelo próton elimina alguns planos, restando basicamente o pico referente ao plano base de difração (202) que é o de maior intensidade, sugerindo uma grande perda de cristalinidade do composto. Neste caso também é possível notar uma grande diminuição na intensidade do plano basal, indicando uma certa desorganização e esfolhamento

parcial na estrutura lamelar em relação à Namag. Esta troca também determina uma forte diminuição no espaçamento basal que é reduzido para 1150 pm, este fato pode ser atribuído a dois motivos principais: primeiramente sugere-se a existência de interações de hidrogênio entre o grupo SiOH da lamela e as moléculas de água que se alojam em seu espaço interlamelar e a lamela adjacente, que são ausentes na Namag, o segundo aspecto se relaciona com a incapacidade do sódio, em se difundir sozinho, de fato, ele difunde apenas de forma hidratada retirando boa parte da água em sua saída, assim uma menor quantidade de água também seria um fator para a diminuição da distância, esse aspecto pode ser comprovado por termogravimetria [93-94].

A figura 25 ilustra a troca do sódio pelo hidrogênio.

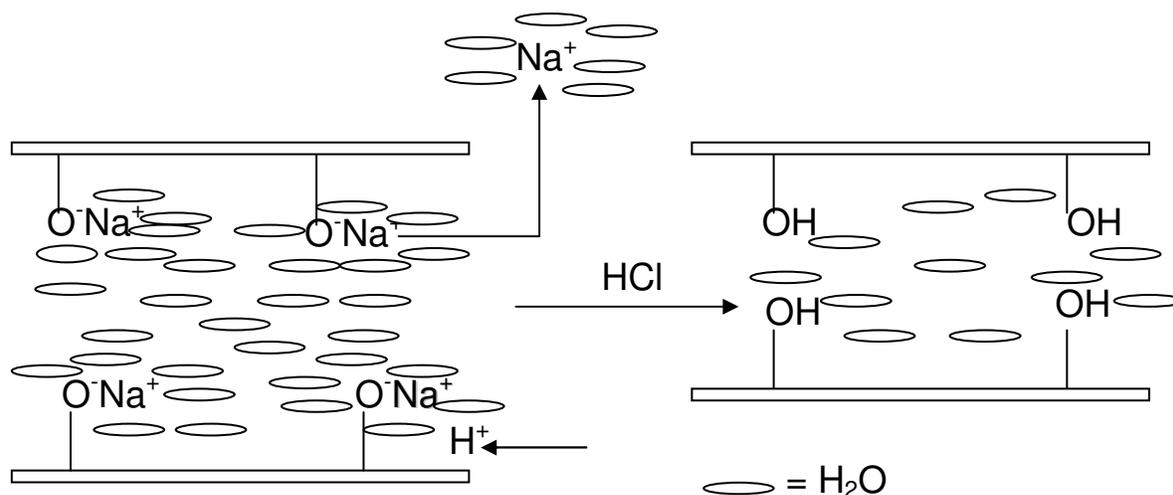


Figura 25. Ilustração de como ocorre a substituição do sódio pelo hidrogênio. Em sua saída os átomos de sódio carregam consigo uma grande quantidade de moléculas de água. No composto sódico vemos que as moléculas de água apenas solvatam os átomos de sódio, já no composto ácido ocorre interação de hidrogênio entre as moléculas de água e o grupo  $\text{OH}$  da lamela.

A intercalação provoca alterações no espaçamento basal e na cristalinidade da Hmag. Os difratogramas referentes a Hmag intercalada com monoaminas estão ilustrados na figura 26.

Observando-se os difratogramas para os compostos intercalados na figura 26, verifica-se que a intercalação aumenta a intensidade do plano basal em relação a Hmag, demonstrando uma reorganização da estrutura lamelar. Também reaparecem alguns planos próximos ao plano base, indicando um aumento na cristalinidade dos compostos como um todo, contudo, os valores de cristalinidade ainda são inferiores aos apresentados pela Namag.

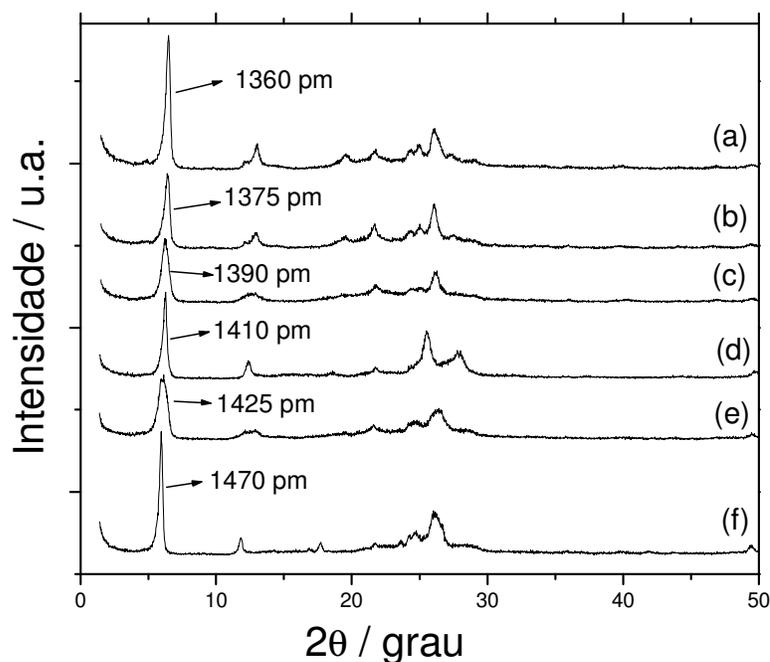


Figura 26. Difratometria de raios-X para Hmag intercalada com: etilamina (a), n-propilamina (b), n-butilamina (c), n-pentilamina (d), n-hexilamina (e) e n-heptilamina (f).

Os valores de espaçamento basal para os compostos intercalados indicam que as aminas maiores a partir da n-butilamina se alojam de forma inclinada dentro da Hmag, o cálculo foi feito segundo a equação 9, que considera uma sobreposição vetorial. Para a determinação admiti-se inicialmente um arranjo perpendicular da amina aos compostos lamelares, considerando que o valor L que

é calculado teoricamente baseado no tamanho da amina e se comparando este valor com um  $L'$ , determinado por difração de raios-X. Sempre que o valor experimental  $L'$  superar o teórico  $L$  é sinal que a amina se alojou de forma perpendicular neste caso a equação não pode ser utilizada, pois, seria calculado arcsen de valor superior a 1.

$$\alpha = \arcsen (L'/L) \quad (\text{eq: 9})$$

em que,  $\alpha$  é o ângulo formado entre a amina e a matriz,  $L'$  é o valor experimental obtido por difração de raios-X e  $L$  é o valor esperado teoricamente calculado a partir do tamanho das aminas.

A figura 27 ilustra como o cálculo foi feito.

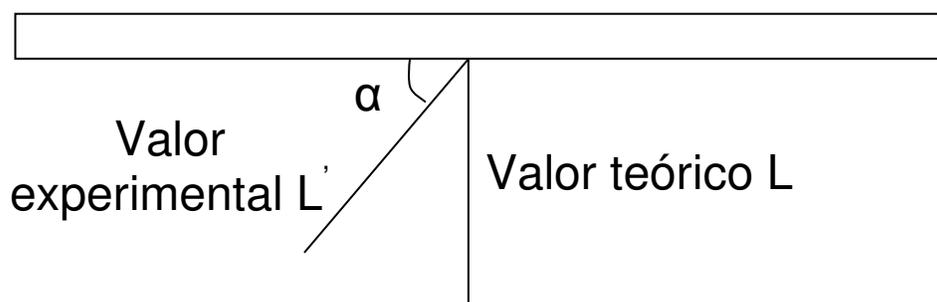


Figura 27. Ilustração de como se determina o ângulo entre a molécula e a superfície Hmag.

Outros parâmetros determinados foram à cristalinidade relativa considerando-se a Namag como 100 % e o diâmetro médio de cristalito. Para estes cálculos utilizou-se o plano base, que foi inicialmente ampliado e decomposto para eliminar sua assimetria. Os cálculos de cristalinidade média consideraram uma simples comparação da largura à meia altura do plano base de cada composto, em relação ao plano base da Namag. Para a determinação do tamanho médio de cristalito utilizou-se a formula de Scherrer [95], demonstrado na equação 10.

$$D = \lambda K / \beta \cos \theta \quad (\text{eq:10})$$

em que, D é o diâmetro médio do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda, K é conhecido como fator de forma e é uma constante com valor (0,9) para este caso,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Os valores dos ângulos, formados entre a matriz e as aminas e os parâmetros cristalinos estão listados na tabela 2.

Tabela 2. Valores de distância basal (d), cristalinidade relativa ( $Cr_{rel}$ ), diâmetro médio de cristalitos ( $D_{m\ cr}$ ) e ângulo formado entre a amina e a Hmag ( $\alpha$ ).

	d / pm	$Cr_{rel}$ / %	$D_{m\ cr}$ / pm	$\alpha / ^\circ$
Namag	1530	100	9914	-
Hmag	1150	25	2481	-
Etilmag	1360	56	5555	90
Propilmag	1375	48	4788	90
Butilmag	1390	41	4804	68
Pentilmag	1410	39	3856	49
Hexilmag	1425	32	3154	39
Heptilmag	1470	29	2891	35

A figura 28 ilustra, a correlação da variação do espaçamento basal em função do número de átomos de carbonos (nc) das aminas. A intercalação apresenta uma correlação;  $d = [(1313 \pm 15) + (20 \pm 3)nc]$ .

A correlação obtida é de boa qualidade  $R = 0,998$ , e apresenta desvios significativos apenas para a menor e a maior amina. No caso da amina com dois átomos de carbonos temos uma amina de cadeia orgânica bem pequena, que se arranja completamente dentro da lamela, já a amina de sete átomos de carbonos é extremamente grande para o espaço interlamelar disponível [77].

A correlação apresentada indica, que temos uma dependência linear entre o tamanho da cadeia carbônica e a variação da distância lamelar da estrutura.

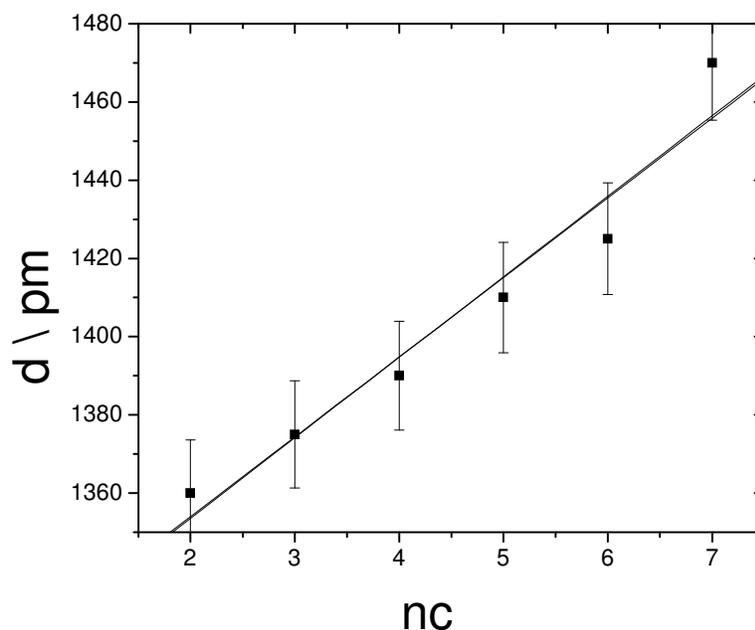


Figura 28. Correlação entre o número de carbonos (nc) da amina e o valor de espaçamento basal (d) obtido por DRX.

#### 4.1.2 DRX para a Hmag funcionalizada com agentes sililantes

Os difratogramas, para os compostos funcionalizados também apresentam semelhança em relação a Hmag intercalada com aminas. Seus difratogramas estão demonstrados nas figuras 29 a 32.

Nestes compostos percebe-se um aumento de cristalinidade em relação a Hmag, porém, ainda inferior a Namag, já o espaçamento basal também sofre um aumento em relação a Hmag, nota-se também uma diminuição bastante grande na intensidade do plano basal, em relação ao composto 3Nmag, indicando um certo grau de esfolhamento deste material e também a possível ocorrência de inter-estratificação [96-98].

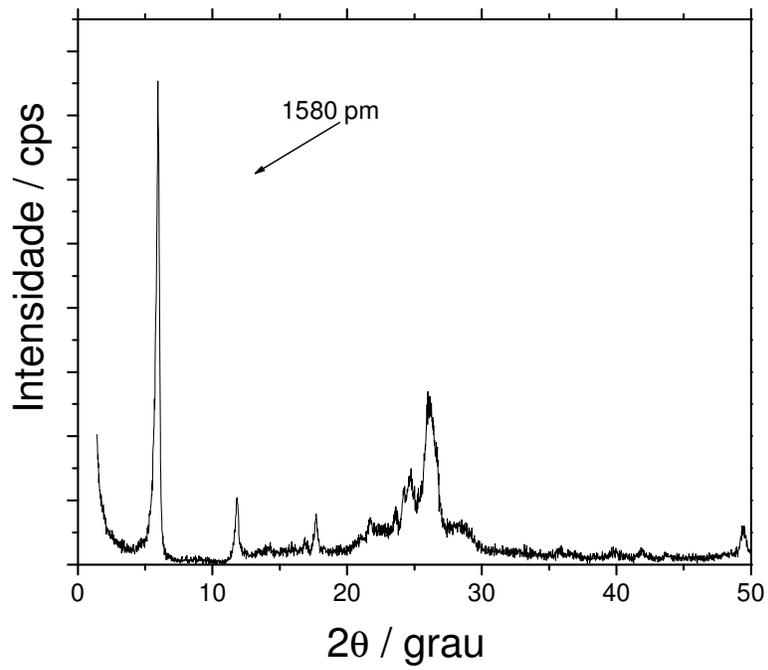


Figura 29. Difratoograma para a 1Nmag.

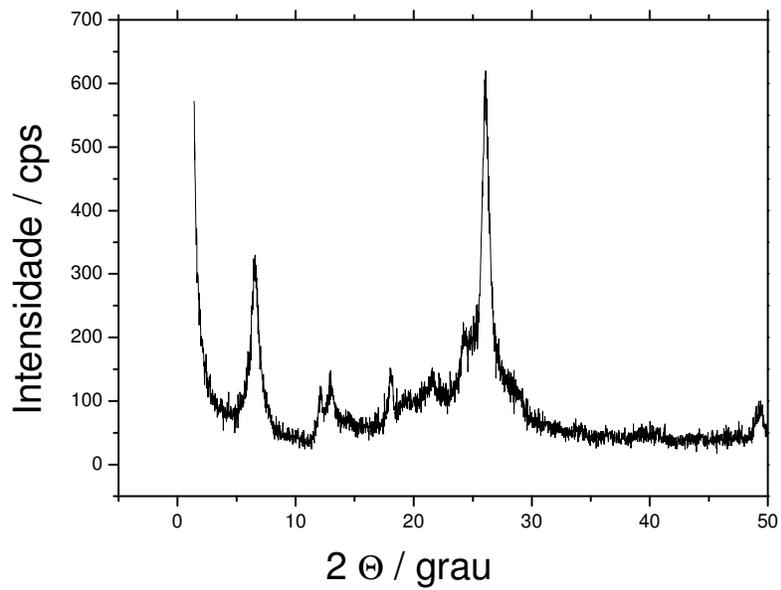


Figura 30. Difratoograma para a 2Nmag.

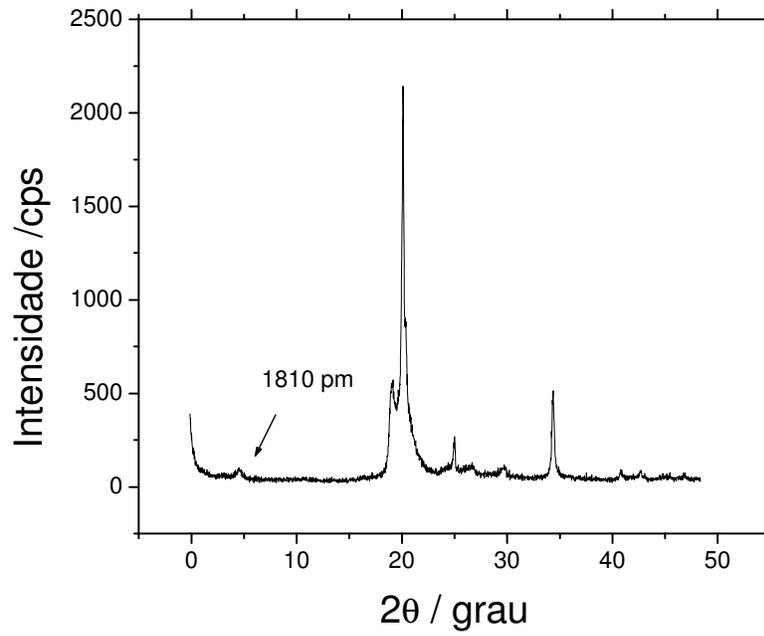


Figura 31. Difratoograma para a 3Nmag.

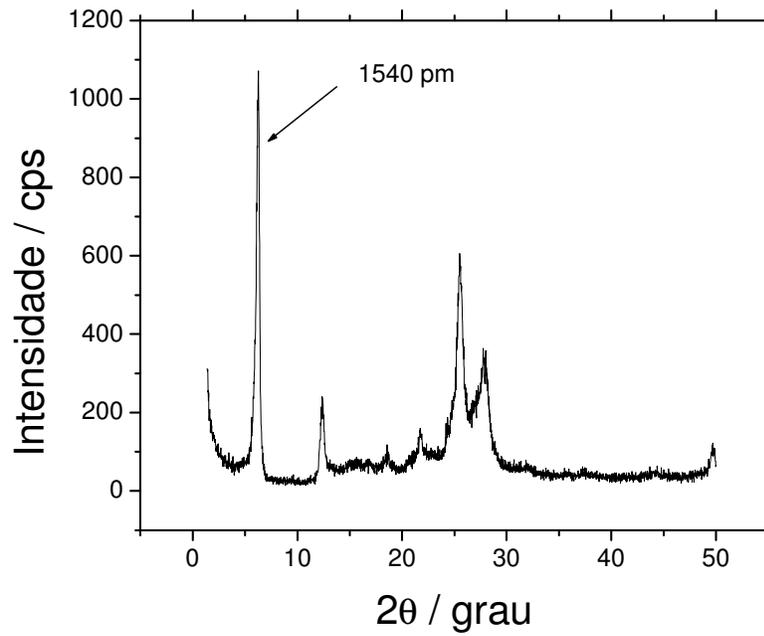


Figura 32. Difratoograma para a Smag.

Os dados obtidos pela difração de raios-X estão listados na tabela 3.

Tabela 3. Valores para a distância basal ( $d$ ), cristalinidade relativa ( $Cr_{rel}$ ) e diâmetro médio de cristalitos ( $Dm_{cr}$ ), para os compostos funcionalizados.

Composto	$d$ / pm	$Cr_{rel}$ / %	$Dm_{cr}$ / pm
1Nmag	1580	70	6965
2Nmag	1610	35	3550
3Nmag	1810	28	2822
1Smag	1540	47	4780

## 4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para os compostos; Namag e Hmag estão ilustrados pela figura 33.

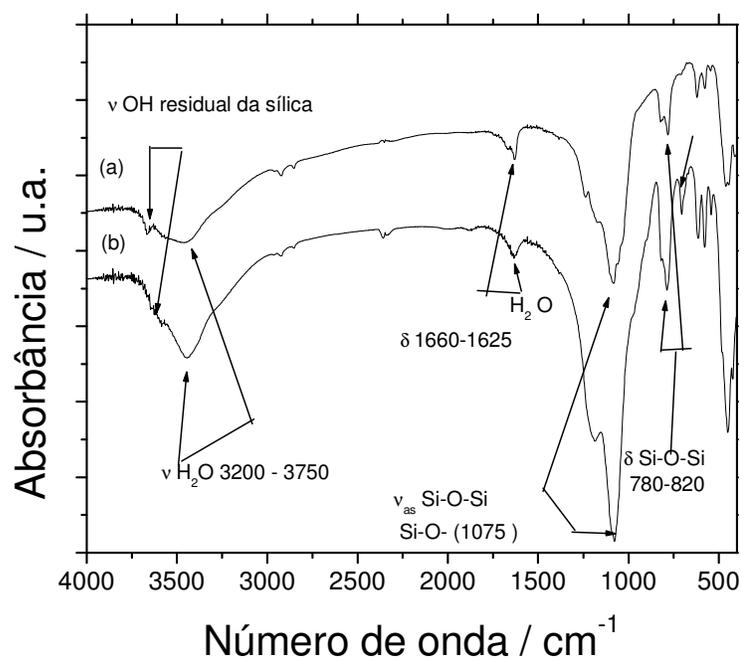


Figura 33. Espectro na região do infravermelho para Namag (a) e Hmag (b).

As bandas obtidas no espectro da Namag apresentam estiramentos característicos do OH na região de 3200 a 3750  $\text{cm}^{-1}$ , que estão acompanhados de uma banda larga característica de água, outros picos característicos para a água são os de deformação angular em 1660 e 1625  $\text{cm}^{-1}$ . As absorções encontradas entre 1000 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao  $\text{SiO}_4$  com um forte estiramento em 1075  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento Si-O. Na região de 811 e 778  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda de deformação angular referente à ligação (Si-O-Si).[99-101].

#### 4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho para Hmag intercalada com monoaminas

Os espectros na região do infravermelho para os compostos de Hmag intercalados com as monoaminas alifáticas estão ilustrados na figura 34.

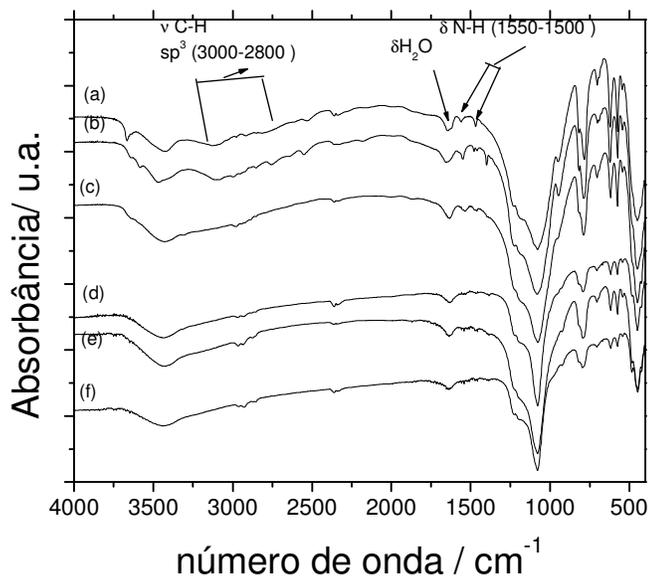


Figura 34. Espectros na região de infravermelho para Hmag intercalada com; etilamina (a), n-propilamina (b), n-butilamina (c), n-pentilamina (d), n-hexilamina (e) e n-heptilamina (f).

Os espectros para os materiais intercalados apresentam, estiramentos de baixa intensidade na região entre 3135 e 2960  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos a estiramentos assimétricos e simétricos do  $\text{NH}_3^+$ , respectivamente, as bandas entre 2930 e 2860 indicam os estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente do C-H ( $\text{Csp}^3$ ). As bandas na região de 1610 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a deformações angulares assimétricas e simétricas da ligação N-H do  $\text{NH}_3^+$ , respectivamente, neste intervalo as bandas também podem ser atribuídas para a formação de íons dipolares, a banda mais próxima de 1300  $\text{cm}^{-1}$  mostra a presença de bandas waag de  $\text{CH}_2$  ligados á  $\text{NH}_3^+$  [100].

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho para os compostos funcionalizados

A figura 35 ilustra os espectros na região do infravermelho os compostos funcionalizados 1Nmag, 2Nmag e 3Nmag.

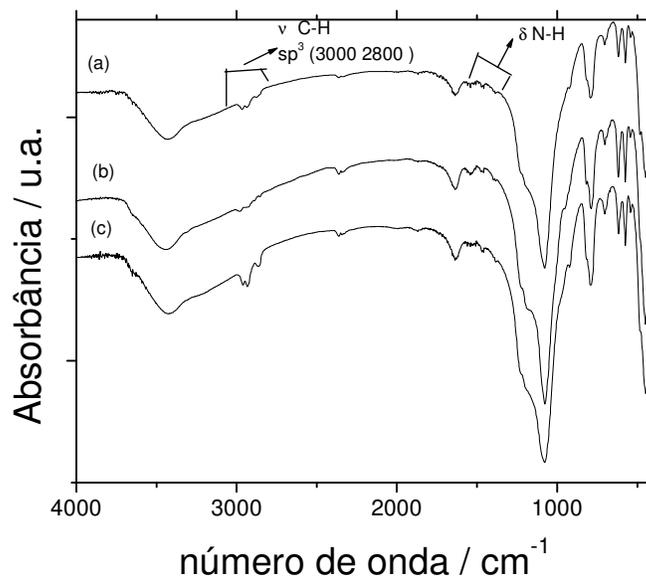


Figura 35. Espectros na região do infravermelho para as magadeíta funcionalizadas; 1Nmag (a), 2Nmag (b) e 3Nmag (c).

A figura 36 ilustra o espectro na região do infravermelho para o composto Smag.

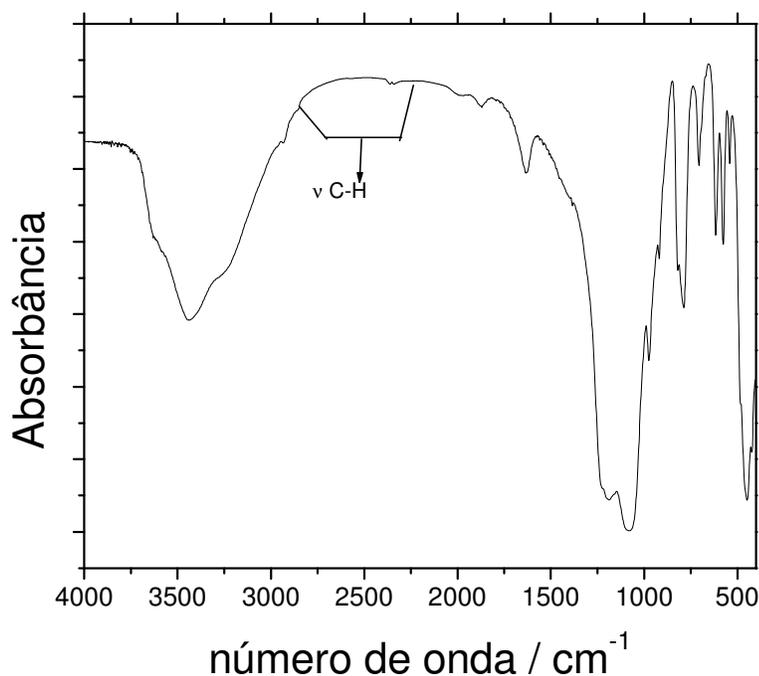


Figura 36. Espectro de infravermelho para Smag.

Para os compostos funcionalizados os espectros, são parecidos com os dos compostos intercalados. Nestes espectros é possível perceber os estiramentos devido ao C-H de C(sp<sup>3</sup>) e também as deformações angulares do N-H para as estruturas 1N, 2N e 3N. Para o composto funcionalizado com 1S é possível verificar os estiramentos C-H (sp<sup>3</sup>), a interação S-H apresenta baixa intensidade e não pode se verificada.

### 4.3 Termogravimetria para a Namag e Hmag

As curvas termogravimétricas, da Namag e Hmag estão ilustrados na figura 37.

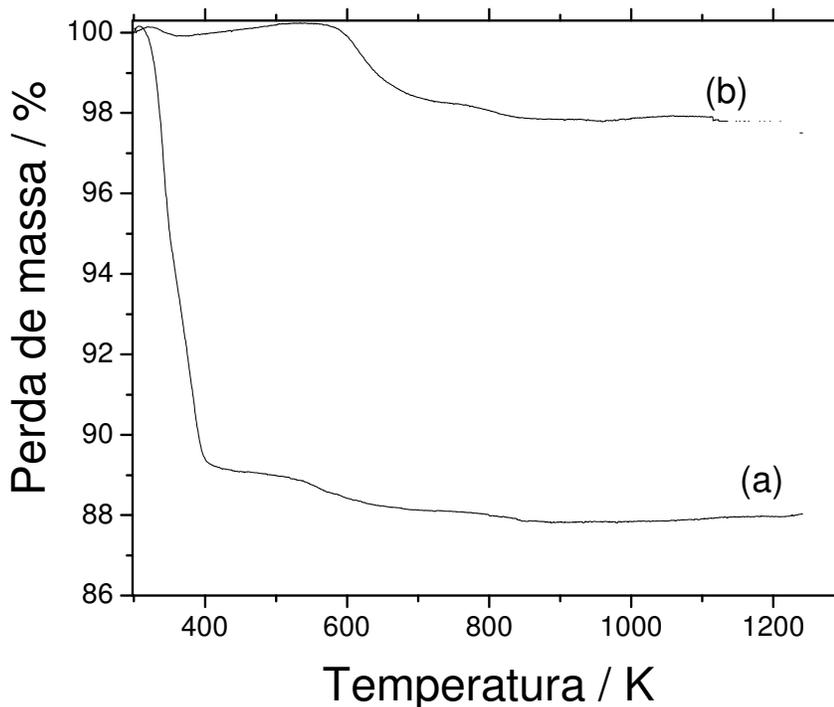


Figura 37. Curvas de termogravimetria para Namag (a) e Hmag (b).

Observando a curva do Namag, verifica-se que, ocorrem três estágios de perda de massa. A primeira perda ocorre até 423 K correspondente a 12 % de água inicialmente ligado ao polímero inorgânico, dando 7,7 moles de água de hidratação. Uma segunda perda ocorre entre 473 a 623 K e corresponde á uma perda em massa de 1,7 % e pode ser atribuída á saída de aproximadamente 1,0 mol de água de cristalização. Assim o total de água encontrado foi de 8,7 moles, sendo que a literatura mostra entre 7 e 10 moles. Um terceiro estágio pode ser verificado na região de 1088 a 1123 K, correspondente à condensação dos grupos silanóis residuais. Esta perda é cerca de 0,6 % correspondente a aproximadamente 0,35 moles de grupos de silanóis condensados [102-105].

A Hmag, também apresenta três estágios de perda de massas. A primeira ocorre entre 298 e 453 K, a segunda ocorre entre 453 a 853 K e a terceira entre

853 a 1118 K, totalizando uma perda de 25 % correspondente a 0,50 moles de água sendo 0,35 moles de água de hidratação e 0,15 moles de água de cristalização.

Este valor está de acordo com o modelo descrito anteriormente na discussão da parte de difração de raios-X. A terceira perda, como acontece com o composto de sódio, acima de 1123 K e se deve à condensação dos grupos silanóis.

#### **4.3.1 Termogravimetria para Hmag intercalada com monoaminas**

As intercalações das monoaminas geram, curvas termogravimétricas complexas como ilustrado na figura 38.

A quantificação do número de moles para os compostos intercalados torna-se bastante difícil, pois, as saídas das aminas de menor massa molar coincidem com as faixas de eliminação de água. Outro fato complicador é que existem aminas que estão apenas fisissorvidas como já discutido no infravermelho, e assim estas moléculas saem da estrutura um pouco antes das moléculas que se apresentam intercaladas. Este fenômeno gera curvas sem a formação de patamares bem definidos. Ainda assim é possível verificar algumas mudanças de inclinação. Para a etilamina ocorre à saída de água e amina juntamente até 325 K, em torno de 405 K ocorre o início da saída da amina, a partir de 593 K ocorre à perda de água de cristalização e acima de 950 K ocorre a condensação. Para a n-propilamina as saídas equivalentes ocorrem a até 322 e a partir de 436, 540 e 1100 K, para a n-butilamina, 330, 580, 700 e 1000 K, para a n-pentilamina, 340, 586, 690 e 1000 K, para n-hexilamina, 325, 590, 730 e 1000 K e para n-heptilamina, 330, 594, 736 e 1000 K.

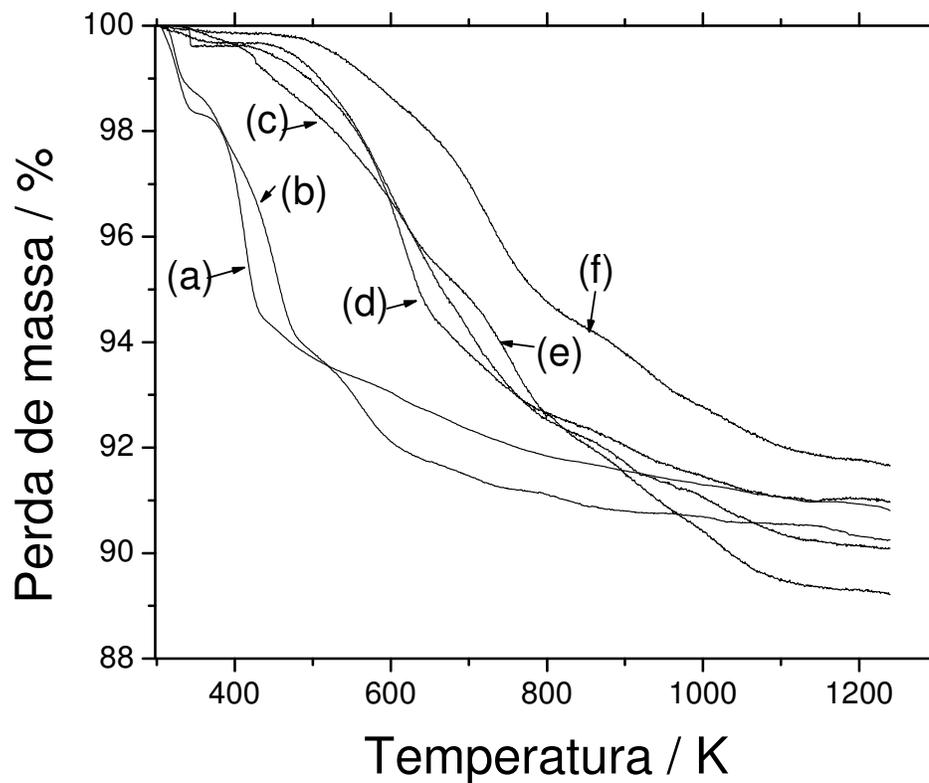


Figura 38. Curvas de termogravimetria para Hmag intercalado com; etilamina (a), n-propilamina (b), n-butilamina (c), n-pentilamina (d), n-hexilamina (e) e n-heptilamina (f).

#### 4.3.2 Termogravimetria dos compostos funcionalizados

As curvas termogravimétricas para os compostos funcionalizados estão ilustradas nas figuras 39 a 42.

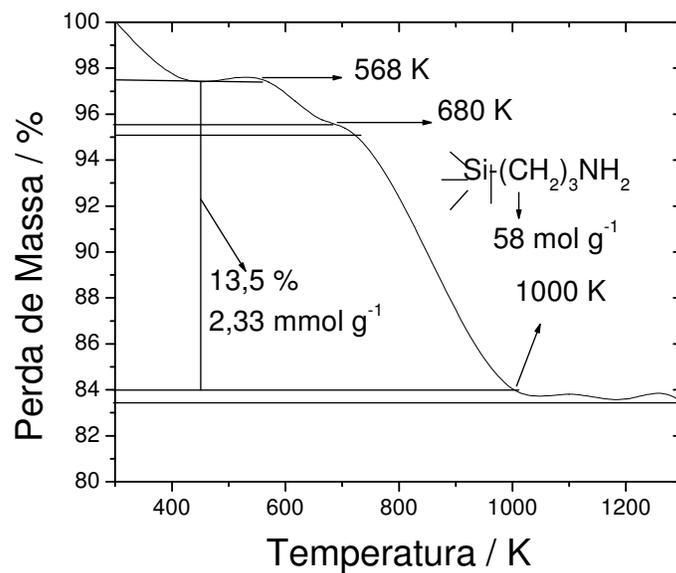


Figura 39. Curva termogravimétrica para 11,8970 mg de 1Nmag.

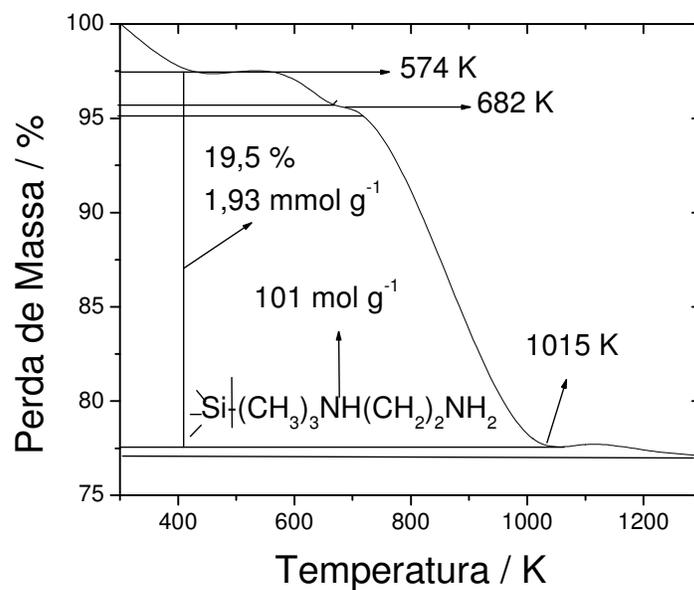


Figura 40. Curva termogravimétrica para 12,4110 mg do composto 2Nmag.

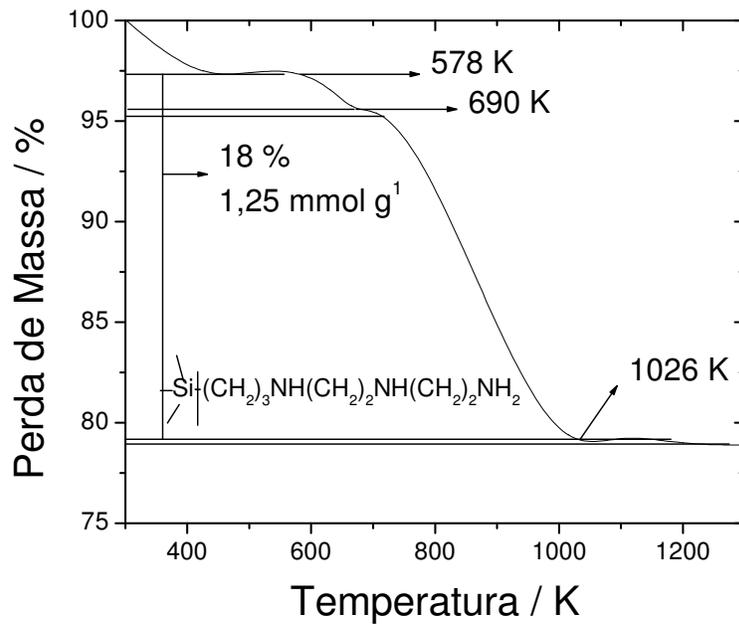


Figura 41. Curva termogravimétrica para 10,4730 mg do composto 3Nmag.

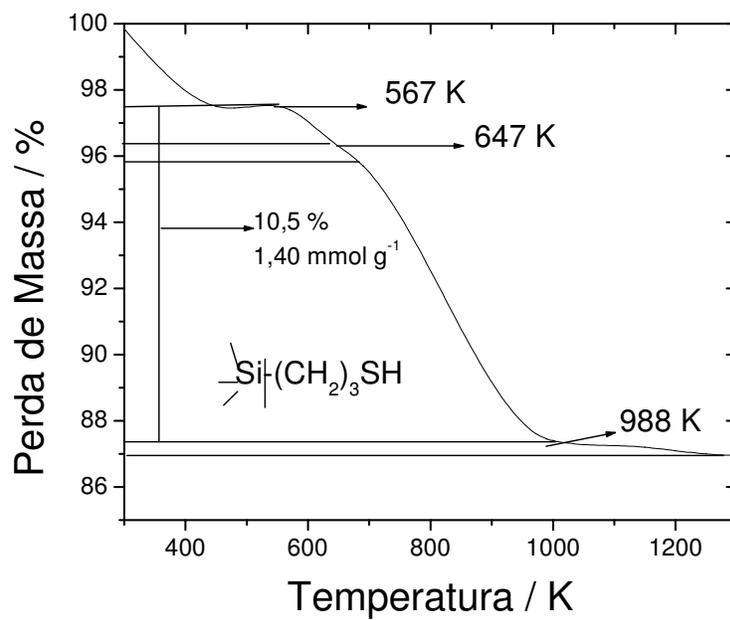


Figura 42. Curva termogravimétrica para 14,0010 mg do composto Smag.

As curvas termogravimétricas para os compostos funcionalizados possuem formas semelhantes. Todos apresentam cinco regiões sendo o primeiro equivalente à perda de água de hidratação juntamente com possível resíduo de acetona utilizada na lavagem. Em seguida perde-se a parte orgânica de forma contínua dos agentes sililantes. No meio desta grande perda do agente sililante ocorre uma pequena mudança de inclinação, em temperatura equivalente à encontrada para saída de água de cristalização da Hmag. A perda de sililante prossegue até a formação de um novo patamar. O fim da curva apresenta uma queda referente à condensação, dos grupos silanóis.

A primeira perda se deve a água e o solvente e ocorre do início até cerca de 430 K para todos compostos. A segunda ocorre entre cerca de 570 até 630 K perda de sililante. A terceira etapa entre 630 e 670 K se deve a saída de água de cristalização, a quarta perda se deve novamente a saída do agente sililante estão na faixa de 700 até 1030 K, dependendo do composto. Após 1000 K ocorre condensação dos grupos silanóis. Os valores encontrados para a saída do agente sililante foram:  $(2,33 \pm 0,17)$ ,  $(1,93 \pm 0,15)$ ,  $(1,25 \pm 0,12)$  e  $(1,40 \pm 0,15)$  mmol g<sup>-1</sup> para 1Nmag, 2Nmag, 3Nmag e 1Smag, respectivamente. É importante lembrar que este valor inclui a água de cristalização que é aproximadamente 0,15 mol g<sup>-1</sup>, ainda assim os valores encontrados estão de acordo com os valores determinados por análise elementar (CHN).

O grande intervalo de temperatura em que se verifica a saída do sililante, pode estar correlacionado ao fato de que o agente sililante pode interagir com os grupos SiOH da Hmag por meio de interações com um dois ou até três grupos de SiOH da lamela e isto influencia na intensidade da ligação química do átomo de silício com o átomo de carbono ligado diretamente ao silício. Este fato é evidenciado nos espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido para o <sup>28</sup>Si, em que se verifica a utilização de dois e três grupos de SiOH na ligação da Hmag com o agente sililante.

#### 4.4 Ressonância magnética nuclear de $^{23}\text{Na}$ , $^{29}\text{Si}$ para Namag e Hmag

O espectro de RMN de  $^{23}\text{Na}$ , apresenta um único pico em -1,5 ppm indicando apenas um tipo de ambiente químico em toda a estrutura. A simetria e deslocamento químico do sinal indicam que se trata de sódio hexahidratado  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ . A figura 43 ilustra, o RMN para de  $^{23}\text{Na}$  para a Namag. O composto Hmag não apresenta qualquer sinal para o RMN de  $^{23}\text{Na}$ , indicando a total substituição do  $\text{Na}^+$  pelo  $\text{H}^+$ .

Os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS, para Namag e Hmag, apresentam picos semelhantes com apenas uma pequena alteração no deslocamento químico. Os picos são encontrados em, -98,5 ppm ( $\text{Q}^3$ ) e o conjunto -109 e -110 e -113 ppm ( $\text{Q}^4$ ) para a Namag. O sinal  $\text{Q}^3$  se refere ao grupo  $\text{SiO}_3^- \text{Na}^+$  e grupos  $\text{SiO}_3\text{OH}$  como descrito para a espectroscopia na região do infravermelho. O conjunto  $\text{Q}^4$  se refere a grupos  $\text{SiO}_2$  do esqueleto do polímero. A presença de mais de um pico designado como  $\text{Q}^4$  se refere ao fato destas estruturas terem diferentes grupos de anéis com quantidades diferentes de átomos de silício, estes anéis podem ser de quatro, seis e oito átomos de silício. Estes arranjos geram unidades  $\text{SiO}_2$  que é o sinal típico  $\text{Q}^4$ , entretanto, os diferentes números de membros conduzem a diferentes ambientes químicos, principalmente diferentes ângulos nas estruturas, provocando o aparecimento de um sinal desdobrado para cada tipo de anel distinto.

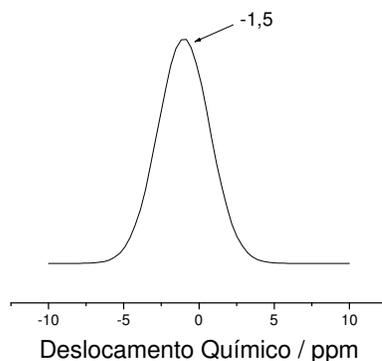


Figura 43. Espectro de RMN de  $^{23}\text{Na}$  CP/MAS para Namag.

O espectro para a Hmag, apresenta estrutura semelhante, apenas com pequeno deslocamento dos sinais sendo  $Q^3$  em  $-101$  ppm, o conjunto  $Q^4$  em  $-110$ ,  $-111$  e  $-112$  ppm. O sinal  $Q^2$  refere-se a um grupo  $SiO_2(OH)_2$  que aparece nas bordas das lamelas. Este sinal também aparece para Namag e indica dois átomos de sódio ligados ao óxido [71-76].

A figura 44 ilustra o espectro de RMN  $^{29}Si$  para Namag a figura 45 para Hmag.

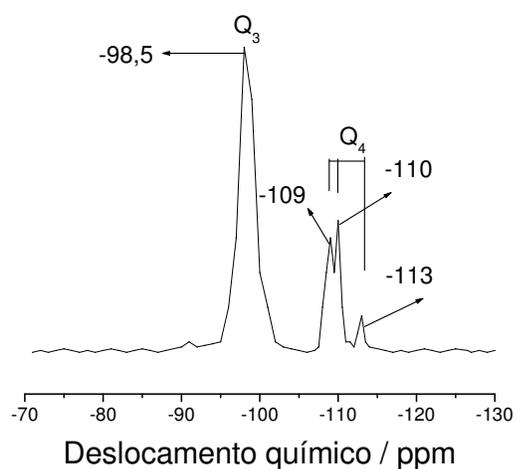


Figura 44. Espectro de RMN  $^{29}Si$  CP/MAS para Namag.

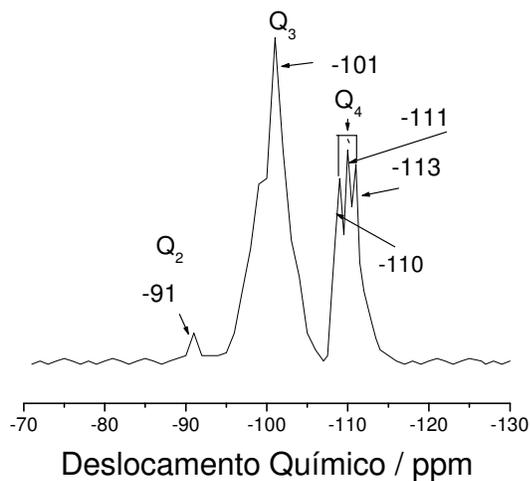


Figura 45. Espectro de RMN  $^{29}Si$  CP/MAS para Hmag.

#### 4.4.1 Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para os compostos funcionalizados

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para as estruturas modificadas apresentam dois novos picos além dos picos característicos para Namag e Hmag. Estes picos são denominados de  $T_3$  e  $T_2$ , conforme indicados na tabela 4 e ilustrados nas figuras 46 a 49.

Para os compostos, o pico  $T^3$  corresponde ao ancoramento do agente sililante por três grupos (Si-OH) da Hmag, ou por dois grupos (Si-OH) da Hmag e uma condensação entre dois agentes sililantes para formar a ligação com a superfície da Hmag. O pico  $T^2$  indica que o agente sililante foi ancorado em dois grupos (Si-OH) da Hmag restando um grupo OH, que não sofreu condensação. O aspecto geral dos espectros dos compostos modificados é semelhante [71-76].

Tabela 4. Valores de deslocamento químico dos sinais de RMN  $^{29}\text{Si}$  para os compostos funcionalizados.

Composto	$Q^4$ / ppm	$Q^3$ / ppm	$T^3$ / ppm	$T^2$ / ppm
1Nmag	-110	-101	-67	-60
2Nmag	-110	-101	-66	-59
3Nmag	-109	-100	-66	-58
1S-mag	-110	-101	-69	-65

Para os compostos, o pico  $T^3$  corresponde ao ancoramento do agente sililante por três grupos (Si-OH) da Hmag, ou por dois grupos (Si-OH) da Hmag e uma condensação entre dois agentes sililantes para formar a ligação com a superfície da Hmag. O pico  $T^2$  indica que o agente sililante foi ancorado em dois

grupos (Si-OH) da Hmag restando um grupo OH, que não sofreu condensação. O aspecto geral dos espectros dos compostos modificados é semelhante [71-76].

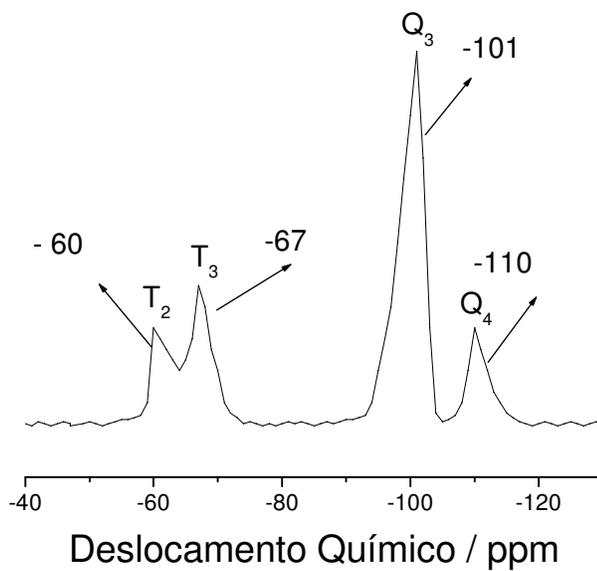


Figura 46. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS para 1Nmag.

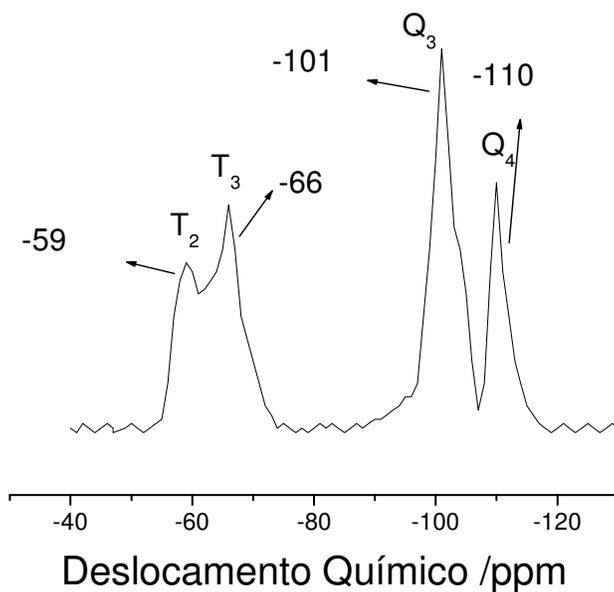


Figura 47. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS para 2Nmag.

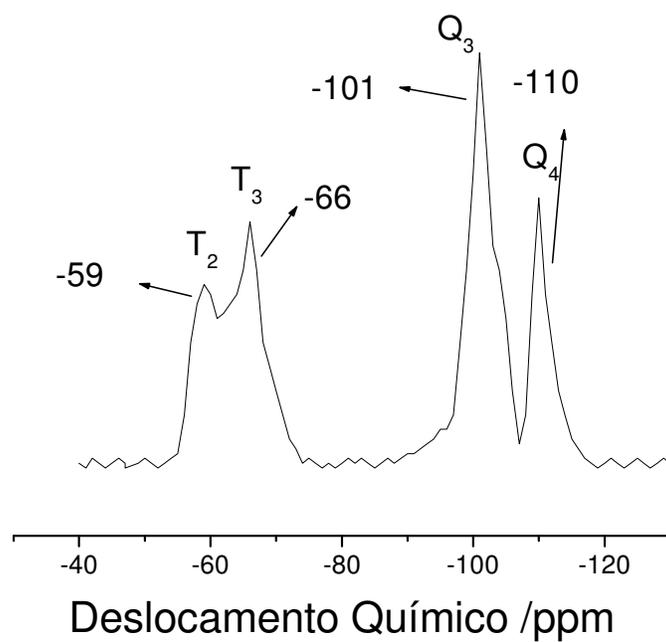


Figura 48. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS para 3Nmag.

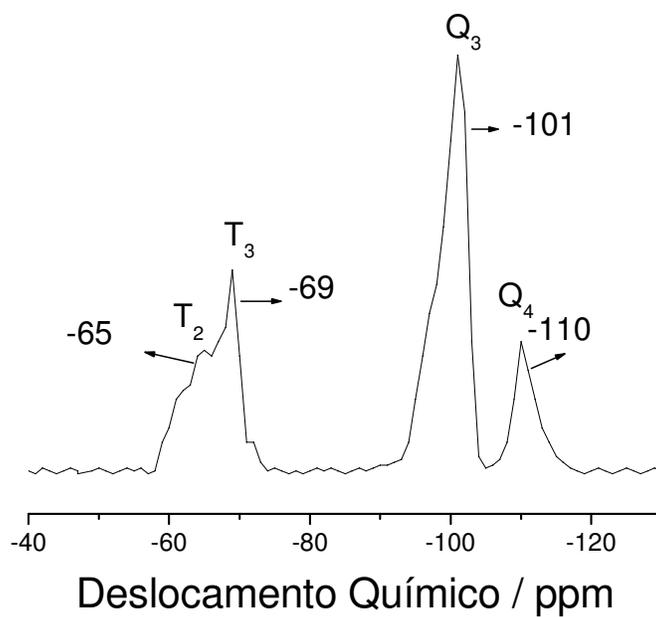


Figura 49. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS para 1Smag.

#### 4.4.2 RMN $^{13}\text{C}$ por CP/MAS para os compostos funcionalizados

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as magadeítas modificadas indicam a presença de três picos bem definidos para os compostos 1Nmag e 1Smag. Para o composto 1Nmag, encontram-se sinais em 8 ppm, referente ao carbono ligado diretamente ao silício, um segundo sinal se encontra em 25 ppm referente ao carbono intermediário e o terceiro pico em 52 ppm indica o carbono ligado ao grupo  $\text{NH}_2$  [63] conforme ilustra a figura 50. Para o composto 1Smag a aparência geral do espectro é semelhante com apenas uma ligeira diferença nos deslocamentos químicos. O sinal do carbono ligado ao silício aparece em 9,8 ppm, o sinal do carbono intermediário aparece em 26 ppm e o sinal do carbono ligado diretamente com o enxofre do grupo mercapto aparece em 41,8 ppm [106], conforme ilustra a figura 51. Os espectros para as matrizes modificadas 2Nmag e 3Nmag, indicam a presença de quatro picos para ambos compostos. Para o composto 2Nmag encontram-se sinais em 7,5 ppm, referente ao carbono ligado diretamente ao silício, um segundo sinal se encontra em 20 ppm referente ao segundo carbono um terceiro pico em 38 ppm indica o terceiro e quarto carbonos ligados diretamente ao grupo NH, intermediário da estrutura, o quarto pico em 49 ppm indica a presença do quinto carbono ligado ao  $\text{NH}_2$  terminal. Para o composto 3Nmag a aparência geral do espectro é semelhante com apenas uma ligeira diferença nos deslocamentos químicos. Neste caso o sinal do carbono ligado ao silício aparece em 8 ppm, o sinal do carbono dois aparece em 22 ppm e o sinal dos carbonos 3, 4, 5 e 6 que estão ligados a grupos NH intermediários aparecem em 39 ppm e o sinal correspondente ao sétimo carbono que está ligado diretamente no  $\text{NH}_2$  terminal aparece em 52 ppm [106], conforme ilustram as figuras 52 e 53.

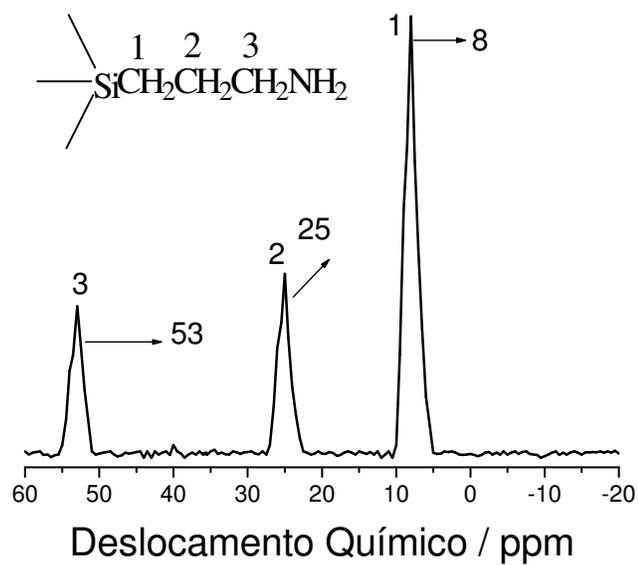


Figura 50. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para 1Nmag.

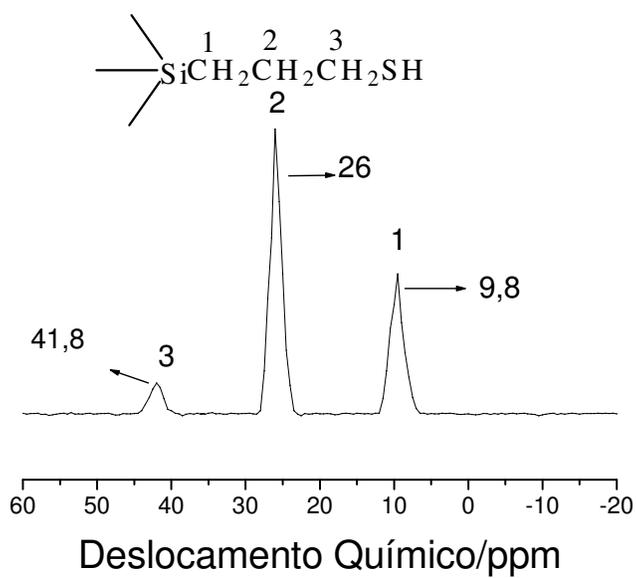


Figura 51. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para 1Smag.

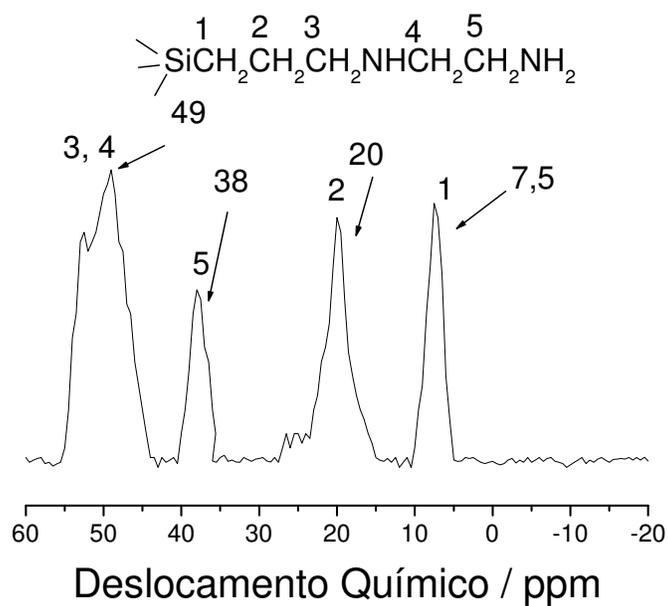


Figura 52. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para 2Nmag.

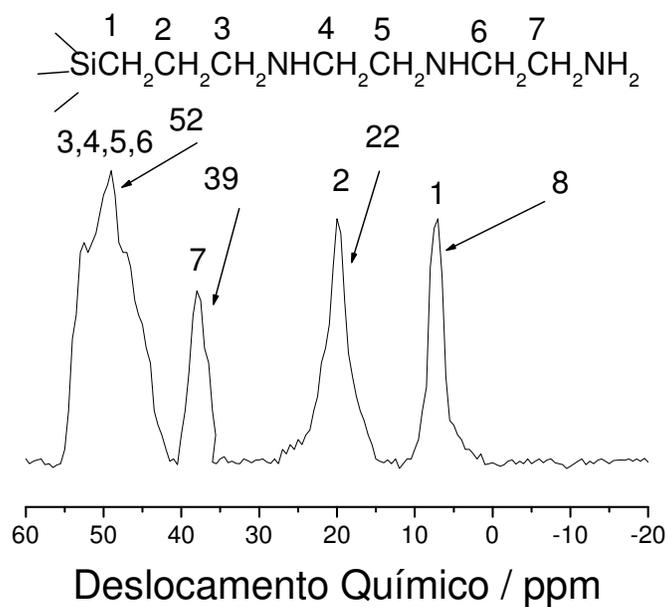


Figura 53. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para 3Nmag.

## 4.5 Determinação da área superficial e volume dos poros

A área superficial das matrizes Namag e Hmag bem como dos compostos funcionalizados 1N-mag, 2N-mag, 3N-mag e 1S-mag obtidos pelo método DBET foram,  $(25\pm 1)$ ;  $(17\pm 1)$ ;  $(110\pm 2)$ ;  $(105\pm 2)$ ;  $(78\pm 2)$  e  $(168\pm 2)$   $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Os diâmetros médios de poros obtidos pelos métodos BJH e t-plot foram:  $(25\pm 1)$ ;  $(19\pm 1)$ ;  $(34\pm 1)$ ;  $(19\pm 1)$ ;  $(20\pm 1)$  e  $(16\pm 1)$  nm, para ordem idêntica a anterior. Os valores por BJH classificam estas estruturas como mesoporosas, contudo ao se utilizar o método do t-plot, chega-se à conclusão de que os materiais são microporosos, levando-se a considerar que estes materiais possuem uma grande distribuição de poros que vão desde a microporosidade até a mesoporosidade. Esta constatação pode ser percebida nas curvas de distribuição de poros que apresentam mudanças de inclinação indicando alteração no tamanho e forma dos mesmos, uma possibilidade para este fato é a existência de poros intragrãos (formados no interior do grão) e intergrãos (formados na conexão de grãos distintos) [42].

A figura 54 ilustra a isoterma para o composto Namag e a figura 55 a curva de distribuição do tamanho de poros para este composto. A figura 56 ilustra a isoterma para Hmag, enquanto a figura 57 ilustra a curva de distribuição do tamanho médio de poros para o mesmo composto.

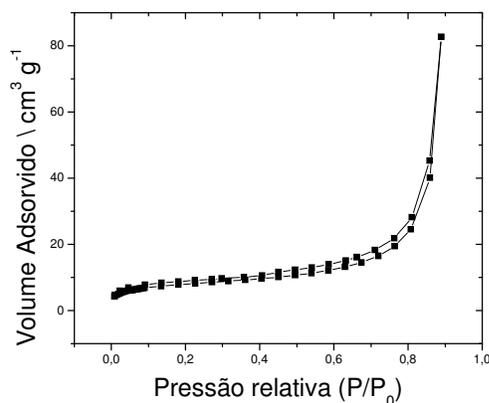


Figura 54. Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto Namag.

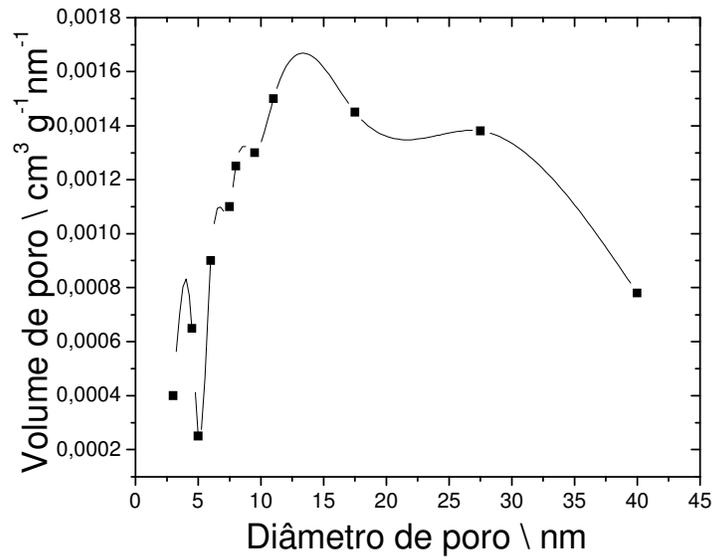


Figura 55. Curva de distribuição do tamanho de poros para a Namag.

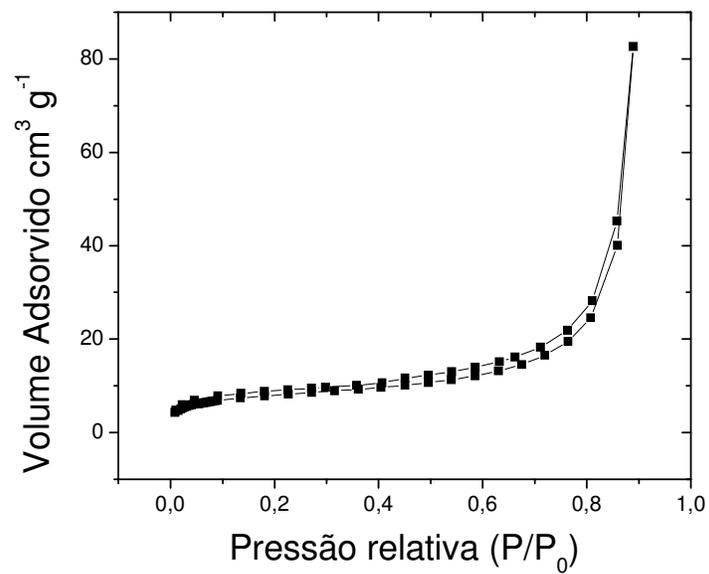


Figura 56. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto Hmag.

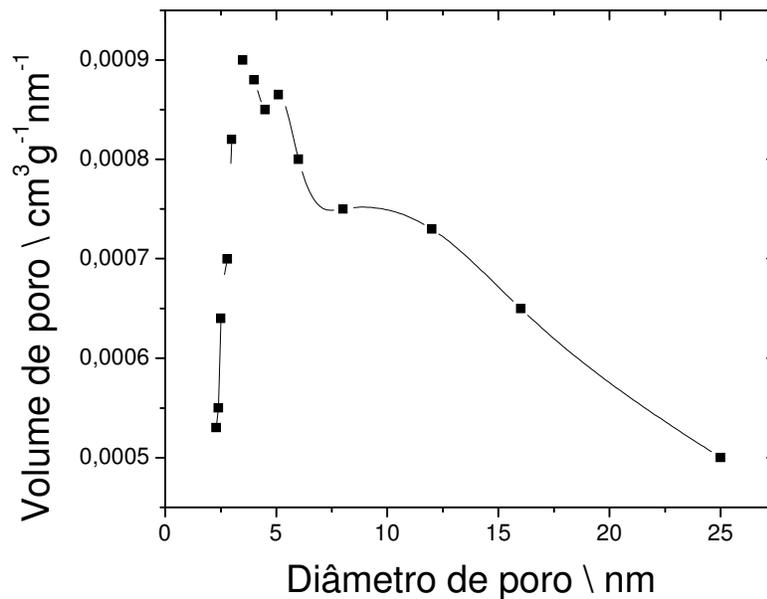


Figura 57. Curva de distribuição do tamanho de poros para a Namag.

#### 4.5.1 Determinação da área superficial e volume dos poros para os compostos funcionalizados

Os compostos funcionalizados apresentam histerese bem definida. As formas das isotermas se assemelham ao tipo IV enquanto a forma da histerese se assemelha ao H3, que são indicativos de compostos mesoporosos com forma de plaquetas (poro tipo fenda), condizente com uma estrutura lamelar [107-110]. Neste caso também é possível perceber, apesar de em menor escala com relação a magadeíta não funcionalizada as alterações de inclinação das curvas de distribuição de poros indicando a formação de poros com tamanhos e formas diferentes.

A figuras 58 e 59, ilustram as isotermas e a distribuição de poros para o composto 1Nmag.

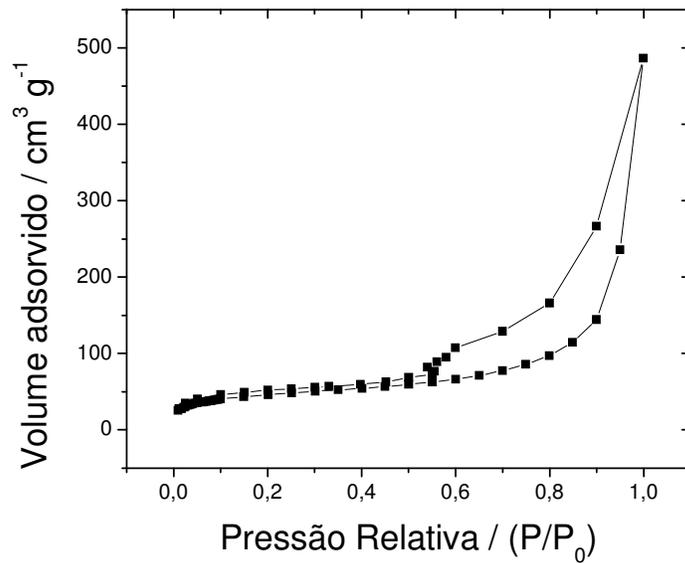


Figura 58. Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 1Nmag.

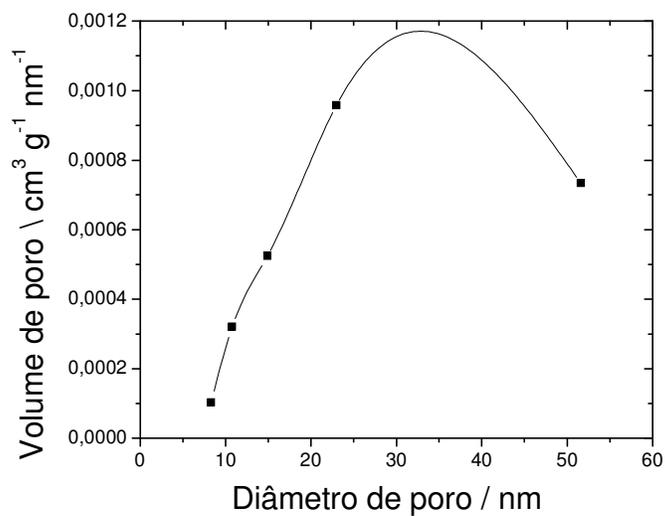


Figura 59. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 1Nmag.

As figuras 60 e 61 ilustram a isoterma e a curva de distribuição de poros para 2Nmag.

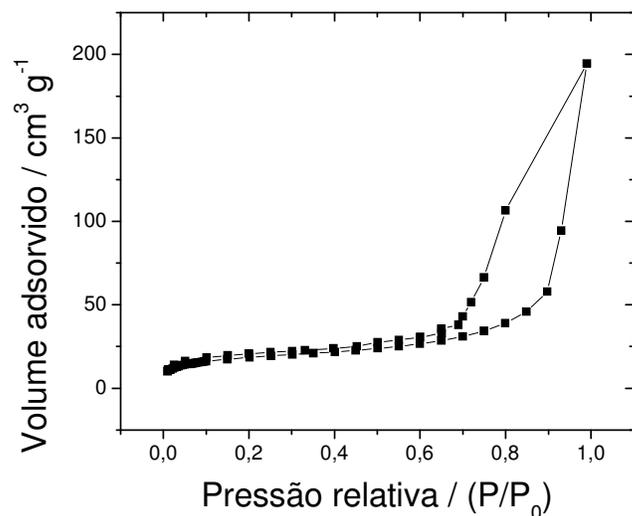


Figura 60. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 2Nmag.

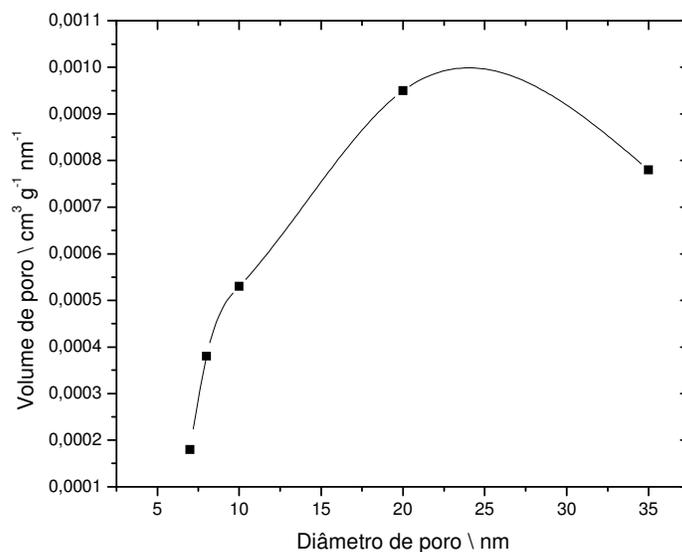


Figura 61. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 2Nmag.

As figuras 62 e 63 ilustram a isoterma e a curva de distribuição de poros para 3Nmag.

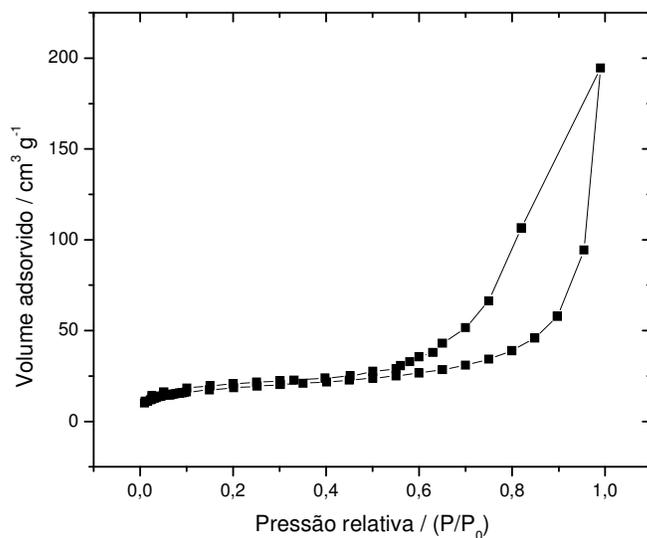


Figura 62. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 3Nmag.

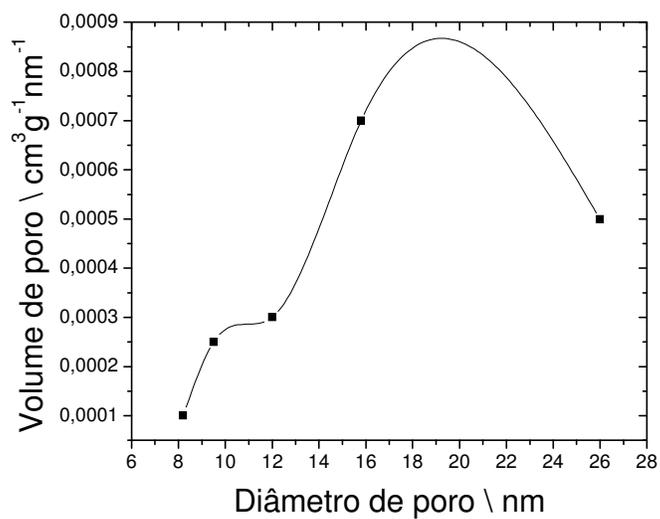


Figura 63. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 3Nmag.

As figuras 64 e 65 ilustram a isoterma e a curva de distribuição de poros para 1Smag.

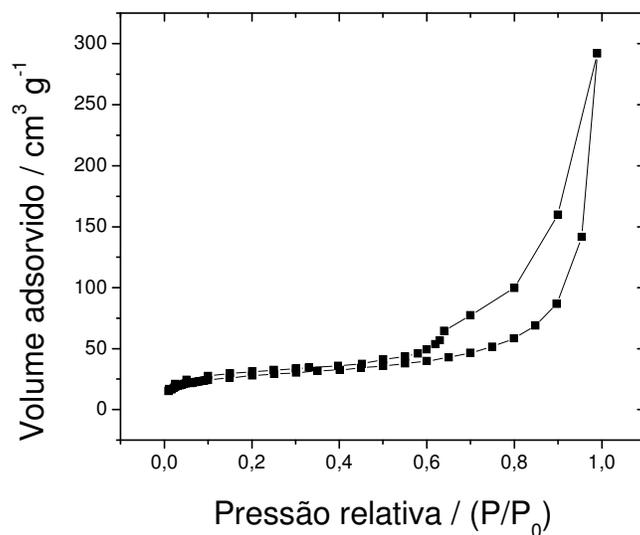


Figura 64. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto 1Smag.

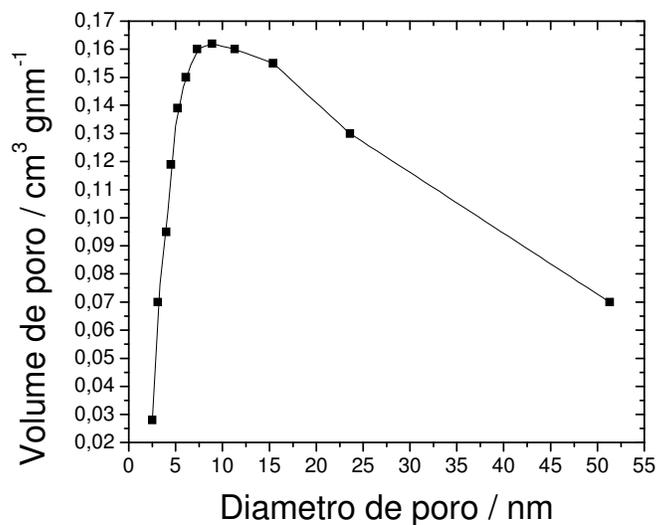


Figura 65. Curva de distribuição do tamanho de poros para o composto 1Smag.

A tabela 5 lista os valores de área superficial e tamanho de poros para os compostos: Namag, Hmag, 1Nmag, 2Nmag, 3Nmag e 1Smag.

Tabela 5. Valores de área superficial e tamanho de poros para os compostos.

Composto	Área superficial / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Tamanho de poros / nm
Namag	25±1	25±1
Hmag	17±1	19±1
1Nmag	110±2	34±1
2Nmag	105±2	19±1
3Nmag	78±2	20±1
1Smag	168±2	16±1

#### 4.6 Determinação da quantidade de aminas intercaladas

Após a intercalação das aminas no interior da Hmag, todos os compostos foram analisados por análise elementar e através de titulação do sobrenadante, cujos valores estão listados na tabela 6. Os valores de adsorção Ns obtidos para uma segunda intercalação das aminas após a remoção por tratamento com HCl 0,10 mol dm<sup>-3</sup>, das aminas intercaladas inicialmente, foram obtidos apenas por análise elementar tendo em vista a proximidade dos valores entre o método de batelada e a utilização desta análise.

È possível perceber na tabela 6 que existe uma pequena diferença entre os valores obtidos por análise elementar (\*Ns) e os valores obtidos através da isoterma de Langmuir montada com os valores da titulação (\*\*Ns). Existem duas explicações possíveis, a primeira se refere ao próprio procedimento no caso da análise elementar as amostras foram lavadas, secas e submetidas a vácuo, neste caso parte das aminas que estavam fisissorvidas, pode ser eliminada e assim diminuir o valor registrado. Esse fato realmente acontece como foi demonstrado por espectroscopia na região do infravermelho que indica a presença de N-H de

NH<sub>2</sub> e por termogrametria, que mostra a saída de parte das aminas juntamente com água. Uma segunda explicação fica a critério das diferenças de grandeza no caso da análise elementar só é possível determinar o número máximo adsorvido, enquanto no processo de titulação determina-se os valores por intermédio do conjunto de pontos formadores da isoterma de Langmuir.

Com relação à quantidade intercalada os valores apresentados indicam que nem todos os sítios estão ocupados tendo em vista que o valor máximo encontrado por fotometria de chama de sódio no processo de troca do sódio pelo próton indica uma capacidade de 7,45 mmol g<sup>-1</sup> de sítios ativos. Pode-se perceber que a matriz pode ser reutilizada sendo que após a lixiviação das aminas inicialmente intercaladas, a Hmag voltou a sofrer o processo de intercalação em que se atingiu valores em torno de 80 % em relação ao primeiro processo de intercalação. A diminuição da intercalação na reutilização pode, estar correlacionado com uma lixiviação incompleta das aminas na estrutura.

Tabela 6. Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), determinação das aminas intercaladas por análise elementar \*N<sub>s</sub>, valor do número de moles necessário para a formação de uma monocamada \*\*N<sub>s</sub>, obtido pela isoterma de Langmuir e valor para a magadeíta regenerada \*\*\*N<sub>s</sub>.

H <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub>	C / %	N / %	H / %	*N <sub>s</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	**N <sub>s</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	***N <sub>s</sub> / mmol g <sup>-1</sup>
n = 1	11,35	6,58	3,50	4,81±0,29	4,90±0,04	4,17±0,06
n = 2	16,51	6,19	4,10	4,51±0,10	4,65±0,06	3,86±0,07
n = 3	18,50	5,60	4,58	4,01±0,31	4,22±0,05	3,42±0,06
n = 4	21,58	5,16	4,75	3,64±0,11	3,87±0,04	3,17±0,05
n = 5	22,01	4,40	4,69	3,11±0,10	3,30±0,09	2,67±0,81
n = 6	22,35	3,72	4,65	2,68±0,10	2,80±0,04	2,24±0,04

#### 4.6.1 Determinação da quantidade de agente sililante incorporado

A quantidade imobilizada dos agentes sililantes X-mag (X = 1N, 2N, 3N e 1S) foi avaliada por análise elementar e seus valores estão listados na tabela 7. Os valores descritos são semelhantes aos obtidos por termogravimetria.

O valor para o agente 1S foi feito indiretamente considerando-se o número de carbonos, de acordo com a relação de um enxofre para três carbonos. Para os compostos com 1N, 2N e 3N o valor indicado é uma média entre os valores obtidos considerando-se o número de carbonos e o número de nitrogênios em cada composto.

É possível perceber que para os compostos com nitrogênio os valores de incorporação do sililante decaem com o aumento do número de nitrogênio e carbonos do agente sililante. A diminuição da quantidade de agente sililante imobilizada varia de forma semelhante a quantidade de amina intercalada, que indicam uma diminuição da intercalação com o aumento da cadeia carbônica. O valor incorporado para o enxofre é menor que a estrutura com mesmo número de carbonos 1N e também que a 2N.

Tabela 7. Valores da quantidade de agente sililante imobilizados nas matrizes lamelares.

Agente sililante	C / %	N / %	H / %	N <sub>f</sub> / mmol g <sup>-1</sup>
1 N	8,42	3,28	2,83	2,34±0,18
2 N	11,76	5,48	3,82	1,96±0,15
3 N	10,50	5,25	3,37	1,25±0,11
1S*	5,07	-	1,48	1,41±0,12

## 4.7 Capacidade de adsorção de cátions

A capacidade de adsorção dos cátions  $M^{2+}$  ( $M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd$  e  $Hg$ ) para todas os compostos funcionalizados, encontram-se listados na tabela 8. Os números de moles de cátions adsorvidos diretamente nas matrizes Namag e Hmag resultaram em valores desprezíveis, indicando a necessidade da modificação da matriz para uma boa adsorção de cátions [111-115]. Na tabela também são listadas as quantidades adsorvidas após a lixiviação dos metais que é feita utilizando uma solução de  $HCl$   $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Os valores obtidos indicam que as estruturas são bastante interessantes na adsorção destes metais utilizados. A capacidade de reutilização também é um dado importante sendo que a estrutura regenerada tem capacidade de retenção de cátions entre 75 e 88 % da matriz original, fato que tornam estas estruturas bastante atraentes no ponto de vista de remoção e pré-concentração destes cátions. Mais uma vez percebe-se que a reutilização retém uma quantidade menor de cátions que a utilização inicial indicando, que o processo de lixiviação não tenha tido êxito em eliminar todos os cátions previamente adsorvidos. Outro aspecto a ser mencionado é que a acidificação provoca forte esfoliamento da estrutura como já foi demonstrado pela DRX. Parte da estrutura pode não retornar a forma lamelar parte pode ser destruída assim a adsorção tende a diminuir com a repetição da dessorção das espécies inseridas.

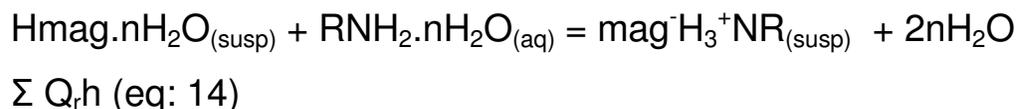
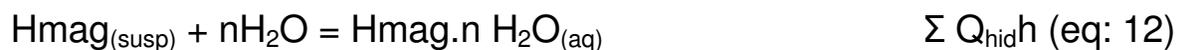
Tabela 8. Número de moles de cátions adsorvidos ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) a partir de solução aquosa pelas magadeítas funcionalizadas Xmag (X=1N, 2N, 3N e 1S) e valores correspondentes após a reutilização das matrizes representados por X<sup>r</sup>mag

M <sup>2+</sup>	1Nmag	1N <sup>r</sup> mag	2Nmag	2N <sup>r</sup> mag	3Nmag	3N <sup>r</sup> mag	1Smag	1S <sup>r</sup> mag
Co	0,85±0,04	0,72±0,03	1,10±0,06	0,92±0,05	0,94±0,05	0,78±0,05	0,19±0,02	0,15±0,03
Ni	1,05±0,07	0,91±0,07	1,35±0,07	1,16±0,08	1,13±0,06	0,96±0,07	0,37±0,02	0,29±0,03
Cu	1,34±0,07	1,21±0,07	1,53±0,07	1,30±0,08	1,41±0,07	1,13±0,07	0,57±0,05	0,44±0,05
Zn	0,88±0,04	0,70±0,04	1,12±0,06	0,88±0,07	1,03±0,05	0,80±0,06	0,54±0,06	0,40±0,06
Cd	0,25±0,02	0,20±0,02	0,31±0,02	0,24±0,03	0,29±0,02	0,22±0,02	1,09±0,05	0,92±0,06
Hg	0,18±0,02	0,14±0,02	0,23±0,02	0,17±0,02	0,25±0,02	0,17±0,03	0,88±0,03	0,77±0,03

## 4.8 Determinação dos parâmetros termoquímicos por titulação calorimétrica para a intercalação das monoaminas

Os parâmetros termoquímicos permitem verificar a intensidade da interação entre os participantes e também a espontaneidade destas reações utilizando os valores de K (constante de equilíbrio) e de energia livre de Gibbs [112-122]. A tabela 9, lista os valores encontrados para as reações de intercalação de monoaminas com a Hmag.

As determinações dos parâmetros termoquímicos foram, definidos segundo o ciclo de reações demonstrados pelas equações químicas abaixo equações 11-14 e determinados pelas somatórias desta equação 15:



$$\Sigma Q_r h = \Sigma Q_{\text{tit}}h - \Sigma Q_{\text{hid}}h - \Sigma Q_{\text{dil}}h \text{ (eq: 15)}$$

A equação 13 está descrita na forma molecular porém é importante lembrar que parte da amina pode estar protonada por se tratar de uma base de Lewis que em água ficará da seguinte forma (eq: 16).



Tabela 9. Grandezas termoquímicas para reação de intercalação de monoaminas alifáticas na estrutura Hmag.

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$	$N_s /$ $\text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{mono}}H /$ $\text{J g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{int}}H /$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$K / 10^3$	$\ln K$	$-\Delta_{\text{int}}G /$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{int}}S /$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
n = 1	4,90±0,04	101,13±1,01	20,64±0,62	6,8±1,4	8,82	21,9±1,3	4±1
n =2	4,65±0,06	87,61±0,88	18,84±0,57	5,0±1,2	8,52	21,1±1,2	8±1
n =3	4,22±0,05	69,16±0,69	16,39±0,49	4,2±1,2	8,34	20,7±1,2	14±1
n =4	3,87±0,04	57,82±0,58	14,97±0,45	3,5±1,2	8,16	20,2±1,2	18±1
n =5	3,30±0,09	44,95± 0,45	13,62±0,41	3,1±1,2	8,04	19,9±1,2	21±1
n =6	2,80±0,04	29,90± 0,30	10,68±0,32	2,3±1,1	7,74	19,2±1,1	29±2

Os valores de adsorção e termodinâmicos obtidos como constante de equilíbrio positiva maior que a unidade, com entalpia exotérmica, valor de energia livre de Gibbs negativo e entropia positiva indicam que a reação de intercalação é bastante favorável em solução aquosa. Os valores apresentam correlações lineares sendo que o  $N_s$  apresenta uma correlação decrescente do valor intercalado em relação ao número de carbonos esta correlação é  $N_s = [(5,87 \pm 0,12) - (0,43 \pm 0,02)n_c]$ , em que  $n_c$  é o número de carbonos. Os parâmetros termoquímicos; constante de equilíbrio  $K$ , entalpia e energia livre também apresentam como correlações,  $K = [(7,86 \pm 0,50) - (0,83 \pm 0,10)n_c]$ ;  $\Delta_{int}H = -[(24,45 \pm 0,49) - (1,91 \pm 0,10)n_c]$  e  $\Delta_{int}G = -[(22,3 \pm 0,2) - (0,5 \pm 0,1)n_c]$ . A entropia aumenta segundo o aumento do número de carbonos de acordo com a correlação  $\Delta_{int}S = [(-6 \pm 1) + (5 \pm 1)n_c]$ . Uma outra correlação que foi determinada consiste na comparação da entalpia com a distância interlamelar para a magadeíta intercalada com as monoaminas. Esta correlação apresenta a seguinte equação;  $d = [(1576 \pm 16) - (11 \pm 1)\Delta_{int}H]$ . As figuras 66 a 71 ilustram as correlações para as monoaminas.

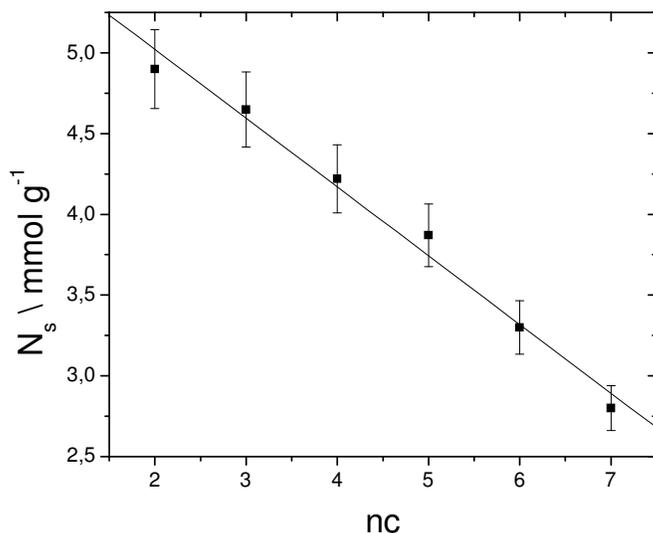


Figura 66. Correlação entre o número de moles adsorvidos  $N_s$  e o número de carbonos  $nc$  da amina intercalada,  $R = 0,998$ .

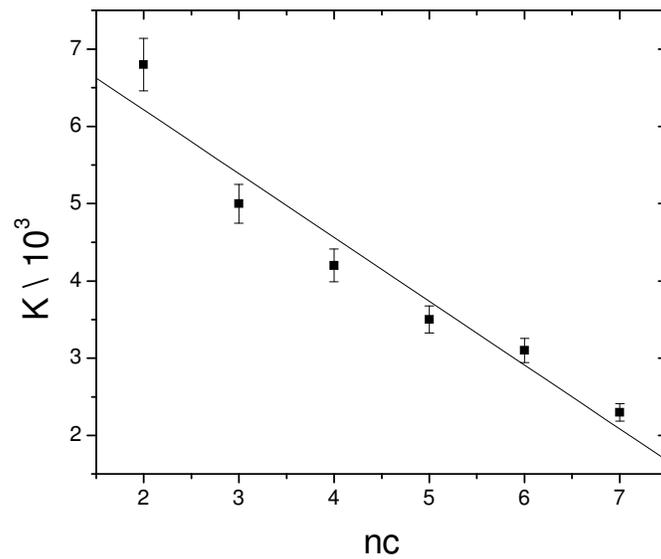


Figura 67. Correlação entre a constante de equilíbrio  $K$  e o número de carbonos  $nc$  da amina intercalada,  $R = 0,988$ .

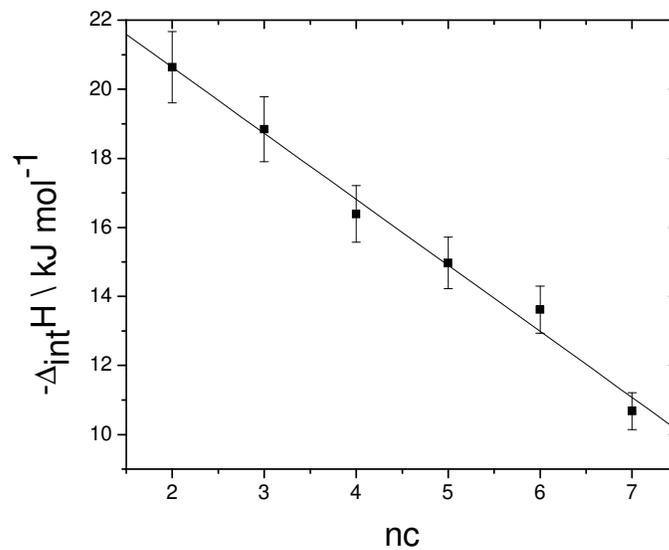


Figura 68. Correlação entre a entalpia  $\Delta H$  e o número de carbonos  $nc$  da amina intercalada,  $R = 0,997$ .

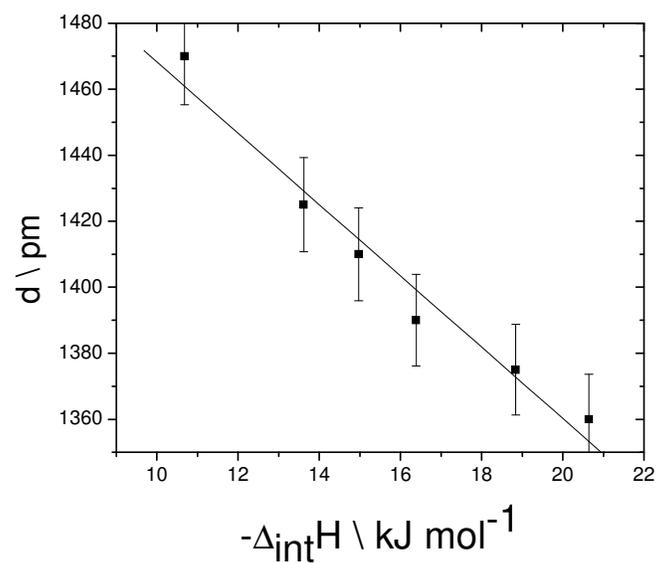


Figura 69. Correlação entre a distância  $d$  interlamelar e a entalpia  $\Delta H$  de intercalação.  $R = 0,987$ .

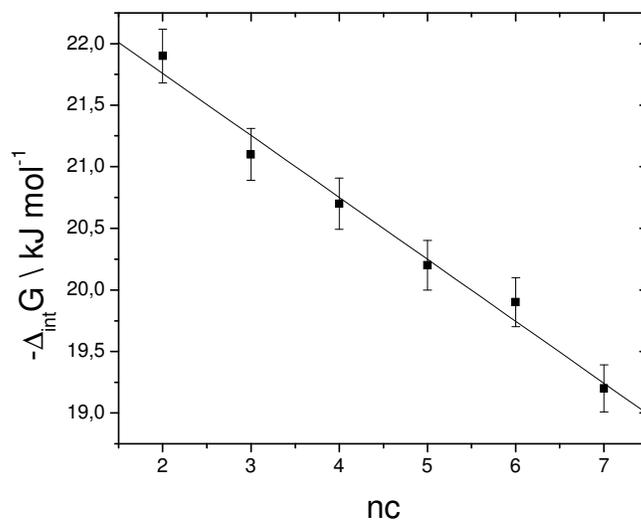


Figura 70. Correlação entre a energia livre de Gibbs  $\Delta G$  e o número de carbonos  $nc$  da amina intercalada,  $R = 0,988$ .

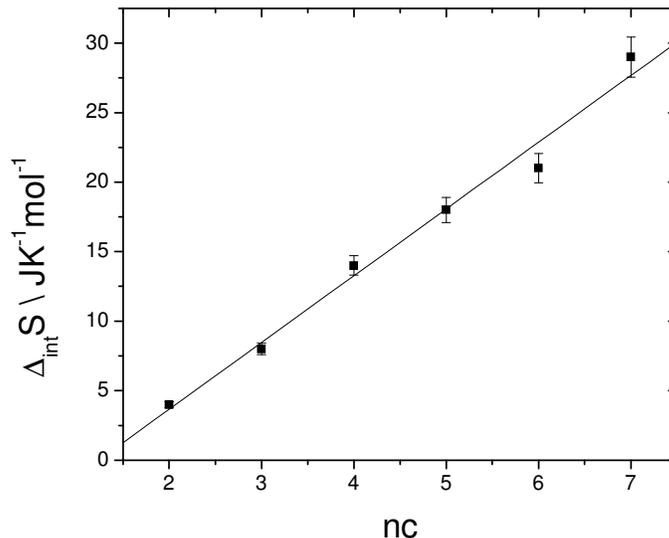


Figura 71. Correlação entre a entropia  $\Delta S$  e o número de carbonos  $nc$  da amina intercalada,  $R = 0,988$ .

A ordem de grandeza para a entalpia reflete que a interação química não é tão intensa quanto se esperava, sugerindo que as aminas ficam protonadas na forma de  $\text{RNH}_3^+$ . A protonação da amina ocorre devido ao hidrogênio do sítio ácido  $\text{Si-OH}$  da magadeíta ser deslocado para a amina, assim a magadeíta fica com sítios negativos  $\text{Si-O}^-$ . Desta forma tem-se a formação de uma interação eletrostática entre o  $\text{Si-O}^-$  da magadeíta e o  $\text{NH}_3^+$  da amina. Outra possibilidade é que parte das aminas já ficam protonadas em água e neste caso o grupo  $\text{RNH}_3^+$ , pode substituir o hidrogênio do grupo  $\text{Si-OH}$  por troca iônica, no entanto independentemente do caminho utilizado pela reação no final têm-se a interação eletrostática entre  $\text{SiO}^-$  da magadeíta e  $\text{RNH}_3^+$  da amina.

Os valores da constante de equilíbrio e conseqüentemente da energia livre de Gibbs sugerem que a migração do próton da magadeíta para a amina ocorre espontaneamente nas condições experimentais deste trabalho, evidenciando uma reação do tipo ácido base de Bronsted.

O valor positivo de entropia pode ser relacionado à migração de moléculas de água para o exterior do espaço interlamelar, este processo é plausível se for

considerado, que com o aumento do número de carbonos das aminas tem-se um aumento da cadeia hidrofóbica das mesmas. Este processo também se acentua pela própria interação quando o  $\text{NH}_3^+$  passa a interagir com o  $\text{Si-O}^-$ , em que os íons envolvidos liberam suas moléculas de água que são expulsas do interior da lamela pela cadeia carbônica hidrofóbica.

#### **4.9 Determinação dos parâmetros termoquímicos por titulação calorimétrica para a adsorção de cátions na magadeíta funcionalizada**

Os cátions escolhidos levaram em consideração sua importância em processos biológicos e sua toxicidade ao ambiente e ao ser humano. A escolha destes cátions na forma de nitratos se explica por estes serem mais solúveis que os demais em solução aquosa [67].

A funcionalização da magadeíta para a adsorção de cátions pode ser explicada pela necessidade de se obter uma condição mais adequada à reação dos mesmos com a superfície. Ao contrário das aminas que podem e fazem interações do tipo ácido base de Bronsted, os cátions estão sujeitos a interações ácido base de Lewis com a superfície. Neste caso, é importante denotar o caráter de dureza e moleza de Pearson dos mesmos [123]. O oxigênio do grupo  $\text{Si-OH}$  da Hmag, por exemplo, é uma base dura e possui maior afinidade com o próton que é um ácido duro, quando comparado com os cátions escolhidos, que são intermediários (Co, Ni, Cu e Zn) ou moles (Cd e Hg). O sódio da Namag também é mais duro que estes metais, então a funcionalização da magadeíta torna-se necessária para que se possa promover uma maior adsorção destes cátions [123]. Como já explicitado na parte experimental foram feitas medidas calorimétricas para adsorção sem a funcionalização e estas resultaram em valores nulos evidenciando o exposto.

Os valores de adsorção e parâmetros termoquímicos dos íons, pelos compostos funcionalizados não apresentam nenhum tipo de correlação linear com a variação do íon e nem com o número de carbono do agente sililante. No caso

dos metais é possível perceber que os cátions da primeira série de transição  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , seguem a série de Irving-Williams [123], em que ( $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ). Quando se considera, os cátions  $d^{10}$  ao longo do aumento da série de transição o comportamento com os compostos de nitrogênio apresentam um decréscimo com o aumento da série ( $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ ). Já para o composto funcionalizado com enxofre ocorre um aumento grande nos valores do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  sendo que o  $\text{Cd}^{2+}$  supera os demais, segundo a série ( $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ ). O aumento do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , quando se trata do compostos com enxofre é esperado tendo em vista que estes cátions possuem um caráter de ácido mole e o enxofre é uma base mole. No caso dos compostos, com nitrogênio que é uma base mais dura que o enxofre, ocorre o favorecimento dos cátions da primeira série de transição que apresentam dureza mais pronunciada em relação ao  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ . As tabelas 10 a 13 apresentam, as grandezas termoquímicas para as magadeítas funcionalizadas.

Tabela 10. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 1Nmag.

$M^{2+}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{mono}}H / \text{J g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{int}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	$K / 10^2$	$\ln K$	$-\Delta_{\text{int}}G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{int}}S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Co	$0,85 \pm 0,04$	$5,68 \pm 0,27$	$6,69 \pm 0,33$	$0,81 \pm 0,01$	4,39	$10,9 \pm 0,5$	$14 \pm 1$
Ni	$1,05 \pm 0,07$	$12,22 \pm 0,58$	$11,64 \pm 0,58$	$28,07 \pm 0,01$	7,94	$19,7 \pm 1,0$	$27 \pm 1$
Cu	$1,34 \pm 0,07$	$15,85 \pm 0,59$	$11,83 \pm 0,59$	$86,90 \pm 0,01$	9,07	$22,5 \pm 1,1$	$36 \pm 2$
Zn	$0,88 \pm 0,04$	$7,23 \pm 0,49$	$8,22 \pm 0,49$	$0,65 \pm 0,01$	4,17	$10,3 \pm 0,6$	$7 \pm 1$
Cd	$0,25 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,11$	$3,83 \pm 0,12$	$0,25 \pm 0,01$	3,22	$8,0 \pm 0,4$	$14 \pm 1$
Hg	$0,18 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,09$	$2,32 \pm 0,10$	$0,22 \pm 0,01$	3,09	$7,7 \pm 0,4$	$18 \pm 1$

Tabela 11. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 2Nmag.

$M^{2+}$	$N_s /$ $\text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{mono}}H /$ $\text{J g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{int}}H /$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$K / 10^3$	$\ln K$	$-\Delta_{\text{int}}G /$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{int}}S /$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Co	$1,10 \pm 0,06$	$7,72 \pm 0,35$	$7,02 \pm 0,42$	$34,82 \pm 0,01$	10,46	$25,9 \pm 1,1$	$61 \pm 2$
Ni	$1,35 \pm 0,07$	$15,88 \pm 0,63$	$11,76 \pm 0,63$	$55,68 \pm 0,01$	10,93	$27,1 \pm 1,3$	$51 \pm 2$
Cu	$1,53 \pm 0,07$	$19,95 \pm 0,59$	$13,04 \pm 0,60$	$65,38 \pm 0,01$	11,09	$27,5 \pm 1,5$	$48 \pm 2$
Zn	$1,12 \pm 0,06$	$10,44 \pm 0,31$	$9,33 \pm 0,32$	$52,25 \pm 0,01$	10,86	$26,9 \pm 1,4$	$59 \pm 2$
Cd	$0,31 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,13$	$4,59 \pm 0,14$	$0,04 \pm 0,01$	3,69	$9,2 \pm 0,5$	$15 \pm 1$
Hg	$0,23 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,09$	$3,01 \pm 0,10$	$0,04 \pm 0,01$	3,69	$9,2 \pm 0,5$	$21 \pm 1$

Tabela 12. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 3Nmag.

$M^{2+}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{mono}}H / \text{J g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{int}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	$K / 10^3$	$\ln K$	$-\Delta_{\text{int}}G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{int}}S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Co	$0,94 \pm 0,05$	$5,79 \pm 0,20$	$6,16 \pm 0,21$	$36,71 \pm 0,01$	10,51	$26,1 \pm 1,3$	$67 \pm 2$
Ni	$1,13 \pm 0,06$	$11,66 \pm 0,41$	$10,32 \pm 0,42$	$58,65 \pm 0,01$	10,98	$27,2 \pm 1,4$	$57 \pm 2$
Cu	$1,41 \pm 0,07$	$16,13 \pm 0,48$	$11,44 \pm 0,49$	$67,42 \pm 0,01$	11,12	$27,6 \pm 1,5$	$54 \pm 2$
Zn	$1,03 \pm 0,05$	$8,42 \pm 0,25$	$8,18 \pm 0,26$	$55,47 \pm 0,01$	10,92	$27,1 \pm 1,4$	$63 \pm 2$
Cd	$0,29 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,03$	$3,99 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,01$	4,25	$10,5 \pm 0,5$	$22 \pm 1$
Hg	$0,25 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,02$	$2,62 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,01$	4,50	$11,2 \pm 0,6$	$29 \pm 1$

Tabela 13. Grandezas termoquímicas para adsorção de cátions divalentes pelo composto 1Smag.

$M^{2+}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{mono}}H / \text{J g}^{-1}$	$-\Delta_{\text{int}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	$K / 10^1$	$\ln K$	$-\Delta_{\text{int}}G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{int}}S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Co	$0,19 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,09$	$2,68 \pm 0,10$	$1,27 \pm 0,01$	2,54	$6,3 \pm 0,3$	$12 \pm 1$
Ni	$0,37 \pm 0,02$	$2,41 \pm 0,22$	$6,52 \pm 0,23$	$4,96 \pm 0,01$	3,90	$9,7 \pm 0,5$	$11 \pm 1$
Cu	$0,57 \pm 0,05$	$5,84 \pm 0,36$	$10,25 \pm 0,37$	$14,12 \pm 0,01$	4,95	$12,3 \pm 0,6$	$7 \pm 1$
Zn	$0,54 \pm 0,06$	$7,47 \pm 0,41$	$13,84 \pm 0,42$	$6,34 \pm 0,01$	4,15	$10,3 \pm 0,5$	$-11 \pm 1$
Cd	$0,95 \pm 0,05$	$16,00 \pm 0,46$	$16,85 \pm 0,47$	$13,16 \pm 0,01$	4,88	$12,1 \pm 0,5$	$-16 \pm 1$
Hg	$0,88 \pm 0,03$	$12,23 \pm 0,35$	$13,90 \pm 0,35$	$10,25 \pm 0,01$	4,63	$11,5 \pm 0,4$	$-8 \pm 1$

A figura 72 ilustra o comportamento dos cátions em relação a  $N_s$ .

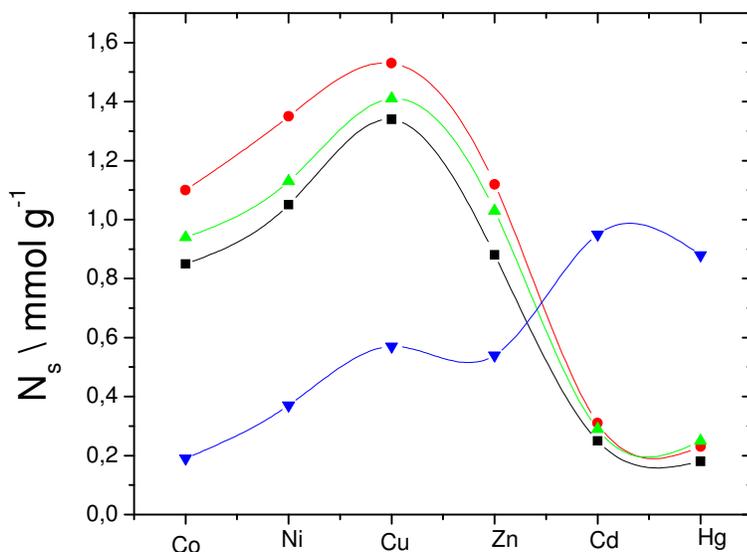


Figura 72. Comparação entre os valores de adsorção dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg na magadeítas modificadas com (1N■), (2N●), (3N▲) e (1S▼).

Pode-se notar pela figura, que a adsorção dos cátions aumentam do cobalto para o cobre diminuindo para o zinco para todos os compostos funcionalizados com grupos de nitrogênio, porém, quando a estrutura do composto possui enxofre, ocorre um aumento da adsorção do cádmio e mercúrio em relação ao zinco.

Para os compostos com nitrogênio as curvas de adsorção não apresentam uma diferenciação muito grande e possuem comportamento idêntico, quanto ao formato. Nota-se que o composto com um nitrogênio adsorve um pouco menos e o que mais adsorve é o composto com dois nitrogênios, ficando o composto com três nitrogênios em um valor intermediário.

Quando se leva em consideração a quantidade de sililante incorporado é possível verificar que os compostos 1Nmag, 2Nmag e 3Nmag apresentam uma funcionalização equivalente a: (2,34); (1,96); (1,25)  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. O

composto 2Nmag possui dois nitrogênios por molécula e o composto 3Nmag três nitrogênios por molécula resultando em; (3,92) e (3,75) mmol g<sup>-1</sup> do átomo nitrogênio, respectivamente. A variação da adsorção então se encontra de acordo com o número de nitrogênios disponíveis.

O composto com um enxofre apresenta 1,41 mmol g<sup>-1</sup> de agente silitante incorporado, mais não é bom para adsorver principalmente os cátions divalentes Co, Ni e Cu, por motivos já explicitados.

A figura 73 ilustra o comportamento da entalpia em função dos cátions adsorvidos.

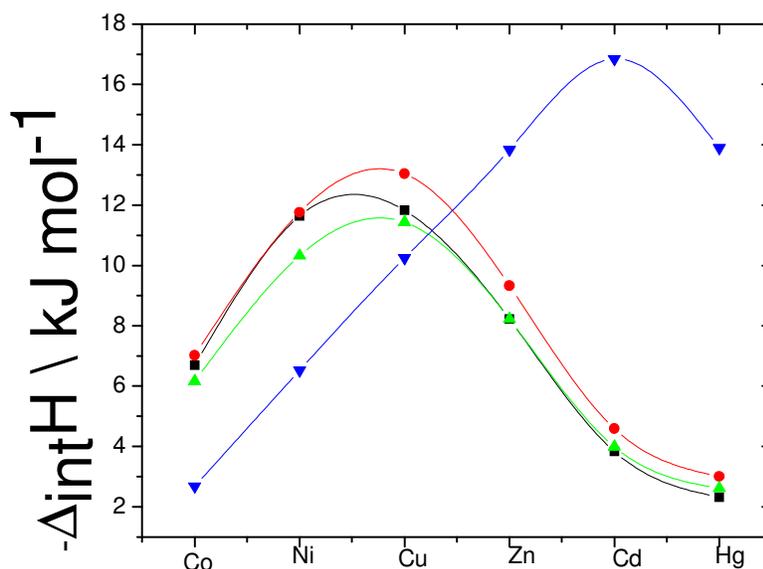


Figura 73. Comparação entre os valores de entalpia dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg na magadeítas modificadas com (1N□), (2N●), (3N▲) e (1S▼).

Os valores de entalpia seguem a variação encontrada para a adsorção e apresentam valores bastante parecidos entre si para as três superfícies que possuem átomos de nitrogênio. Neste caso, também verifica-se um aumento da entalpia para cádmio e mercúrio quando a superfície é 1Smag. O zinco também apresenta uma entalpia bem mais alta com esta superfície.

A figura 74 ilustra o comportamento da energia livre de Gibbs em função do cátion adsorvido.

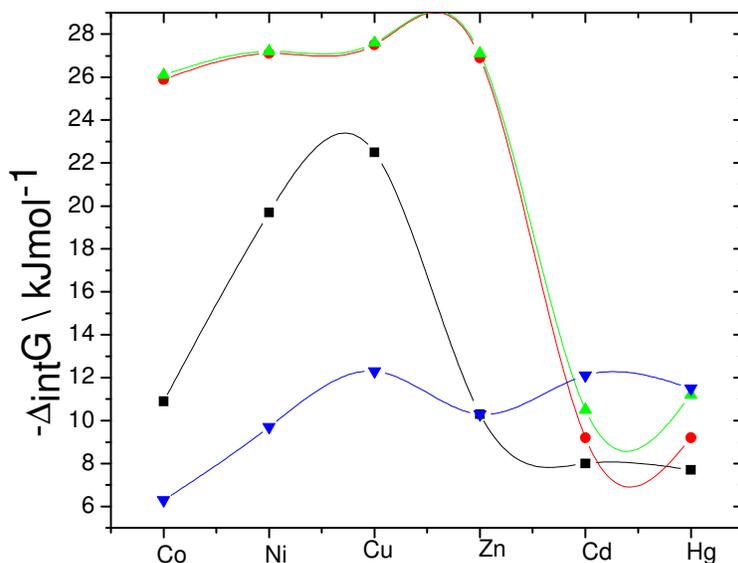


Figura 74. Comparação entre os valores de energia livre dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg nas magadeítas modificadas com (1N $\blacksquare$ ), (2N $\bullet$ ), (3N $\blacktriangle$ ) e (1S $\blacktriangledown$ ).

Ao se comparar os valores de energia livre entre os compostos fica claro um grande aumento no valor da energia livre para os compostos 2Nmag e 3Nmag em relação aos demais, enquanto os valores de entalpia são muito próximos. Este fato sugere uma estabilidade adicional com relação a estas superfícies, que se deve ao efeito quelato, tendo em vista que estes compostos possuem unidades etilenodiamina e dietilenotriamina.

A presença de uma complexação por mais de um nitrogênio é evidente, no entanto deve-se observar que possivelmente ela ocorre com o metal se complexando por apenas um par de nitrogênios (ou seja formando apenas um anel), esta conclusão se baseia nos valores adsorvidos para os cátions. Por exemplo o cobre para formar dois anéis com o composto 2Nmag necessitaria de no mínimo 6,12 mmol g<sup>-1</sup> de átomos de nitrogênio sendo que existem apenas 3,92

mmol g<sup>-1</sup>. O cobalto, o níquel e o zinco também necessitariam de um número maior de nitrogênios que o disponível para formarem mais de um anel quelato.

A figura 75 ilustra o comportamento da entropia em função dos cátions adsorvidos.

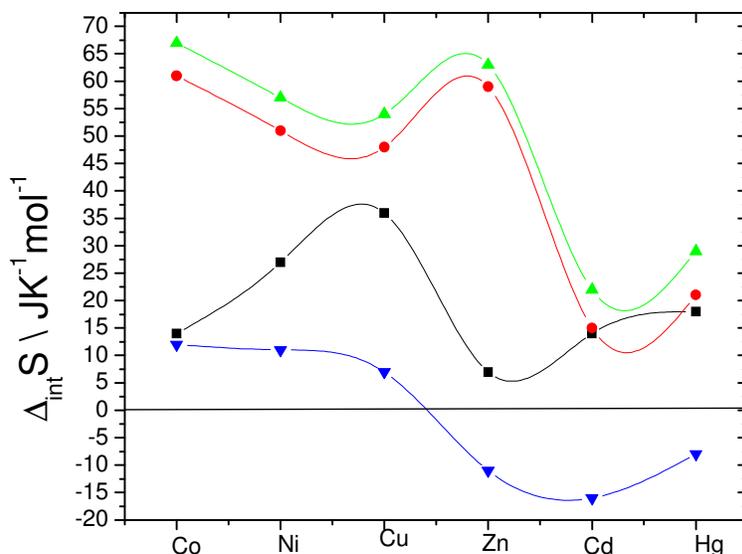


Figura 75. Comparação entre os valores de entropia dos cátions divalentes: Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Hg na magadeítas modificadas com (1N■), (2N●), (3N▲) e (1S▼).

A entropia para os compostos 2Nmag e 3Nmag em relação aos demais, também aumenta indicando que realmente ocorre um certo grau de efeito quelato. A formação de quelatos faz com que a coordenação dos metais com água percam um número maior de ligantes, neste caso, dois para uma ligação estabelecida. Como resultado sempre que ocorre a formação de anéis quelatos o número de espécies no sistema ao se estabelecer o equilíbrio é sempre maior do no início acarretando um aumento da entropia. Deve-se notar também que a formação do quelato não é a única forma de aumentar o número de espécies em um sistema. Os sítios em que ocorrem à ligação química nestes compostos são hidrofílicos e ao se ligarem ao metal liberam água de solvatação que aumenta o número de

espécies, isto é o que ocorre no composto 1Nmag, que não forma quelato com a mesma molécula de sililante.

Quando se considera o composto 1Smag verifica-se resultados um tanto quanto diferentes. Nestas condições a entropia dos cátions divalentes Zn, Cd e Hg são negativas, contudo a interação é favorável, pois, a energia livre é negativa, assim o processo que rege a adsorção é puramente entálpico, pois, a entropia não é favorável neste caso.

Uma explicação para este fato é que o enxofre nestas condições pode adquirir carga negativa que tem que ser estabilizada. Esta estabilização ocorre por solvatação, desta forma moléculas de água que normalmente sairiam da estrutura aumentando a entropia do sistema ficam retidas (solvatando o enxofre) acarretando uma diminuição no valor da entropia que é pouco positiva para os cátions cobalto, níquel e cobre e negativa para zinco, cádmio e mercúrio no composto 1Smag [124].

#### **4.10 Determinação das esferas de coordenação do cobre em 1Nmag e 1Smag**

Como demonstrado no item anterior, a entropia para compostos 1Smag é negativa para os cátions  $d^{10}$ .

Uma explicação adicional pode ser dada em parte por adsorções consideradas anômalas, fato comum ao cátion cobre, por exemplo. Esta anomalia é resultado em parte pelas distorções estruturais e a facilidade de complexação deste íon com água.

O estudo desta anomalia foi feito com auxílio de medidas feitas no LNLS, e comprovam a anomalia na adsorção do cobre. Os cátions de níquel e cobalto geraram resultados muito duvidosos por dois motivos principais. Um deles foi o não ajuste das curvas dentro dos padrões utilizados, um outro fator foi que estas medidas foram feitas quando o feixe de luz já se apresentava com uma energia muito baixa, este segundo fator pode até ser a causa do primeiro.

Os resultados encontrados para o cobre demonstram que este não se coordena de forma isolada como verificado pela presença de uma segunda esfera de coordenação bastante nítida que indica que um cátion de cobre consegue interagir com cátions de cobre adjacentes, indicando a presença de outro cátion de cobre próximo do que está interagindo diretamente com a superfície.

A normalização da borda K do cobre para o espectro XANES (região inicial do espectro EXAFS) foi obtida para Cu-1Nmag e Cu-1Smag considerando-se três padrões,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{CuO}$  como demonstrado na figura 76 B. O melhor ajuste é encontrado com o padrão  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Isto é verificado pela similaridade dos picos na posição pós borda.

A primeira derivada da região XANES do espectro revela a pré borda e é correlacionada com a simetria do cobre no composto lamelar. A pré borda relaciona-se normalmente com uma transição  $1s \rightarrow 3d$  em complexos octaédricos e tetraédricos. No caso de compostos lineares é encontrada uma transição adicional  $1s \rightarrow 4p$  [125-127]. Outra importância na determinação da pré borda consiste na determinação de alterações no centro de simetria, conseqüentemente na alteração da configuração eletrônica, percebidas neste caso por hibridização dos orbitais p e d [125-127].

Analisando a primeira derivada para o espectro XANES ilustrada na figura 76 A relativa à pré borda, nota-se a presença de uma transição  $1s \rightarrow 3d$  em 8976 eV. Esta energia é típica para espécies de cobre em estado de oxidação 2+ [125,127-130].

Outros dois picos em 8983 e 8993 eV são denominados de  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, se referem a formação de dipolos com transições eletrônicas em  $1s \rightarrow 4p$  e  $1s \rightarrow$ contínua, identificando uma larga população com transição eletrônica entre estados p [129-130]. Esta região está em destaque na figura 77.

Os picos  $\alpha$  e  $\beta$  refletem que os íons cobre estão coordenados em um octaedro distorcido. O efeito Jahn-Teller é realmente esperado para compostos  $d^9$  como o cobre (II) e em campo octaédrico três elétrons ocupariam o nível  $e_g$  de alta energia com os elétrons distribuídos nos orbitais  $dz^2$  e  $dx^2-y^2$ , a distorção ocorre para eliminar a dupla degenerescência destes orbitais[129-131].

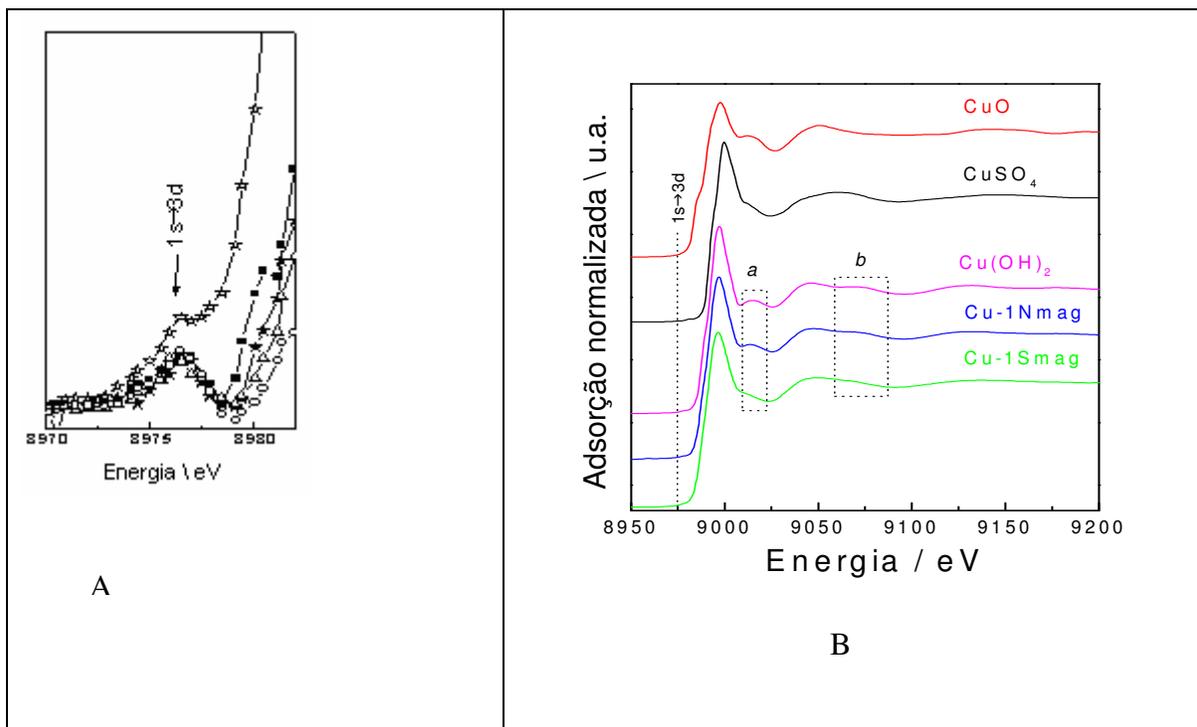


Figura 76. A região da pré borda para CuO, CuSO<sub>4</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu-1Nmag e Cu-1Smag (A), espectro de EXAFS completo em que as regiões a e b indicam a primeira e a segunda esfera de coordenação, respectivamente (B).

A figura 77 ilustra a derivada da figura 76 B.

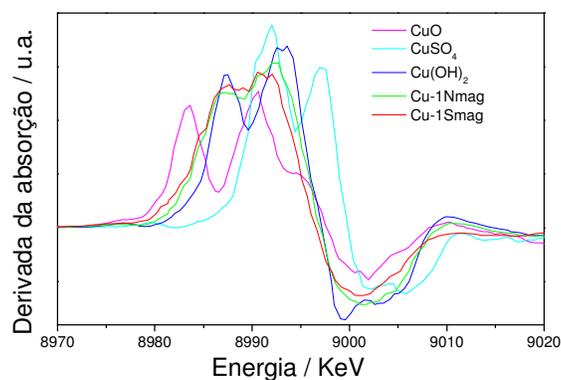


Figura 77. Derivada dos espectros EXAFS.

Os valores encontrados para as distâncias equatorial e axial na primeira e segunda esferas de coordenação que se referem as regiões a e b da figura 76 B, estão listadas na tabela 14.

Tabela 14. Valores das distâncias de ligação para o cobre com os compostos 1Nmag e 1Smag.

	Esfera 1	d \ pm	Esfera 2	
Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu-O <sub>eq</sub>	196±1	Cu-Cu	307±1
	Cu-O <sub>ax</sub>	234±1 264±1	Cu-Cu	355±1
				455 ±1
Cu-1Nmag	Cu-O <sub>eq</sub>	196±1	Cu-Cu	308±1
	Cu-O <sub>ax</sub>	234±1	Cu-Cu	362±2
Cu-1Smag	Cu-O <sub>eq</sub>	196±1	Cu-Cu	309±3
	Cu-O <sub>ax</sub>	226±1	Cu-Cu	-

Os valores da tabela refletem a distorção do eixo axial que se alonga demonstrando o caráter tetragonal destes complexos. É possível perceber que o padrão de hidróxido de cobre apresenta dois valores distintos para o eixo axial indicando em se tratar de uma coordenação não simétrica de cobre. Nos complexos dentro da matriz lamelar este segundo valor não é detectado, indicando uma certa orientação do complexo em relação ao hidróxido de cobre. O valor da distância axial para a segunda esfera de coordenação para o composto Cu-1Smag não foi detectado, indicando uma maior organização desta estrutura em relação ao padrão de hidróxido de cobre e frente ao Cu-1Nmag. Esta aparente organização corrente ao complexo com 1Smag pode ser determinante para os valores de entropia mais baixos encontrados para este composto. Aparentemente a associação formada no caso do mercapto cresce apenas na direção equatorial enquanto no caso do composto com nitrogênio este cresce tanto na direção axial quanto equatorial.

Ao se considerar que a formação da associação ocorre por cooperação da molécula de água com dois átomos de cobre, tem-se a liberação de uma molécula de água para cada interação e quanto mais ocorrer este fenômeno maior será a quantidade de água liberada e maior será a entropia do sistema.

A figura 78 ilustra a região da derivada em que se define os picos  $\alpha$  e  $\beta$ .

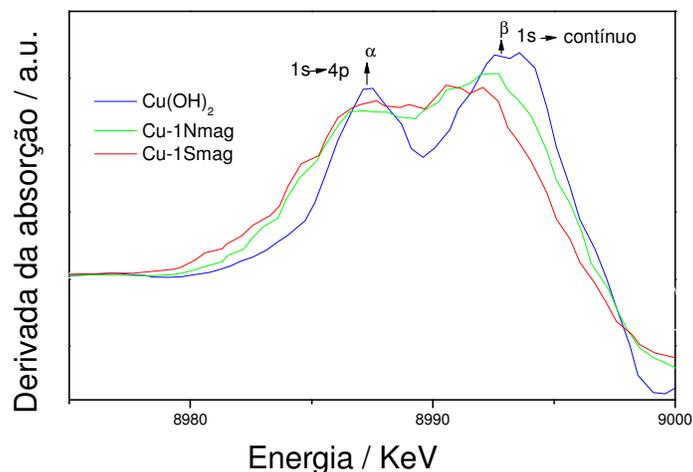


Figura 78. Região da derivada em que se observa os picos  $\alpha$  e  $\beta$ .

Os resultados encontrados para o estudo do EXAFS, indicam a formação de associações por parte dos complexos no interior do espaço nanométrico delimitado pelas lamelas da estrutura. A formação destas associações podem também levar a um melhor entendimento da formação dos quelatos sem que se exceda a capacidade de adsorção dos sítios existentes nas lamelas. Quando da discussão dos valores de energia livre demonstrou-se que esta é especialmente alta para os compostos 2Nmag e 3Nmag, fato que se repete na entropia nestes sistemas. Esses valores são indícios fortes da formação de quelatos, porém como discutido anteriormente estes poderiam ter apenas um anel, pois a formação de um número maior superaria o número de sítios de adsorção presentes, ou reportaria em precipitação dos cátions na superfície que estariam apenas fisissorvidos. A possibilidade de formação de associações aquosas dentro do espaço nanométrico definido no interior da lamela pode explicar um valor excessivo de adsorção que é freqüentemente encontrado nestes casos e por

vezes pouco explicado, podendo-se realmente ocorrer a formação de quelatos com dois anéis e admitindo-se que os demais cátions que iriam exceder a capacidade de troca possam estar ligados ao cátion ligado à superfície por ponte de hidróxido formando uma espécie de cluster.

Mais uma vez quando se trata do cátion cobre esta possibilidade se acentua tendo em vista que este não forma usualmente quelatos com três anéis devido a forte distorção tetragonal induzida pelo efeito Jahn-Teller.

Os valores obtidos por EXAFS referem-se apenas ao cobre, mas podem ser utilizados como modelos para explicar o comportamento diferente dos outros compostos, por exemplo, quanto à entropia e energia de Gibbs encontradas para todos os cátions metálicos.

Uma constatação final deve ser feita quanto à interpretação dos valores de entalpia, que são comentados relacionados como se todos os cátions estivessem interagindo diretamente com a superfície o que parece não ser a realidade, neste caso estes valores devem ser entendidos como resultado do efeito térmico decorrente do cluster com a superfície e não apenas de íons isolados com a superfície.

## 5. Conclusões

Os resultados encontrados indicam que a Hmag apresenta boa adsorção de compostos orgânicos que contenham sítios básicos (no caso estudado monomais alifáticas), sendo possível sua reutilização após a dessorção do composto intercalado. Este processo ocorre espontaneamente em solução aquosa nas condições estudadas. Os resultados demonstram uma boa correlação entre a distância interlamelar e as grandezas termodinâmicas com relação ao tamanho da cadeia orgânica da amina utilizada e indicam que a interação entre a amina e a Hmag possui caráter eletrostático e ocorre segundo um típico mecanismo de reação ácido-base de Bronsted. Os compostos funcionalizados apresentaram boa adsorção dos íons divalentes estudados como cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio e mercúrio e também se verificou a capacidade de reutilização das estruturas em etapas sucessivas. Os resultados de EXAFS revelam que o íon cobre interage no interior das lamelas formando clusters aquosos distintos para cada tipo de superfície. No caso de superfície nitrogenada o cluster se forma tanto na direção axial como equatorial já em superfície de enxofre o polímero se forma apenas na direção equatorial. Os resultados indicam que a magadeíta e a magadeíta funcionalizada apresentam potencial a serem utilizadas para a adsorção de corantes e outros compostos orgânicos, além de outros íons metálicos, respectivamente em trabalhos futuros.

## 6. Bibliografia

- [1] Greenwood, N. N., Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements.*, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamaon Press, England, **cap 9**, 328-366, (1984).
- [2] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> ed, **v 20**, 748- 973, (1982).
- [3] Rochow, E. G.; *Silicon, Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamaon Press, England, **cap 15**, 1323-467, (1973).
- [4] Bragg, W. L.; *The Atomic Structure of Minerals*, Oxford, 292, (1937).
- [5] Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>rd</sup> ed, Cornell University Press, USA, 543-562, (1960).
- [6] Goldschmited, V. W.; *Geochemistry*, Oxford, 730, (1954).
- [7] Mason, B.; *Principles of Geochemistry*, Pergamaon Press, England, 329, (1966).
- [8] Bailey, D. K., Macdonald, R.; *The Evolution of Crystalline Rocks*, Academic Press, London, 484, (1976).
- [9] Leyden, D. E.; *Silanes Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science, London, (1986).
- [10] Unger, K. K.; *Porous Silica, its Properties and Use as Support in Column liquid Chromatography*, 2<sup>nd</sup> ed, Elsevier, New York, (1979).
- [11] Airoidi, C., Farias, R. F.; *Quim. Nova*, **23**, 496, (2000).
- [12] Cotton, F. A., Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, Willey, New York, (1988).
- [13] Barker, M. G., Good, P. G.; *J. Chem. Res.*, 274, (1981).
- [14] Wells, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, Oxford, 987-991, (1984).
- [15] Jansen, M., Keller, H. L.; *Angew. Chem.*, **18**, 469, (1979).
- [16] Liebau, F.; *Structural Chemistry of Silicates*, Spring-Verlag, Alemanha, 347, (1985).
- [17] Ogawa, M. and Kuroda, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2953 (1997).
- [18] Ruiz-Hitzky, E., Casal, B., Aranda, P. and Galván, J. C.; *Rev. Inorg. Chem.* **21**, 125 (2001).

- [19] Yariv, S., Cross, H.; *Organo-Clay and Interactions*, Marcel Dekker, New York, (2002).
- [20] Cornelius, S., Hurlbut, J. R.; *Danna's Manual of Mineralogy.*, John Willey, New York, 18<sup>th</sup>, ed., 423-445, (1959).
- [21] Luna, F. S., Schuchahardt, U., *Quim. Nova.*, **22**, 104, (1999).
- [22] Wipych, F., Gardolinsk, J. E., Cantão, M. P.; *Quim Nova*, **24**, 6, (2001).
- [23] Evans, B. N.; *Intern. Geol. Rev.*, **46**, 479, (2004).
- [24] Vralstad, T, Magnuss, H. K., Sjoblow, J.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **106**, 153, (2007).
- [25] Zhang, S. H., Zhuang, W., Zhang, Q., Liu, B. L., Wang, W., Lu, B. J., Shen, J.; *Polym.Comp.*, **28**, 545, (2007).
- [26] Menezes, R. R., Campos, L. F., Neves, G. A., Ferreira, H. C.; *Cerâmica*, **52**, (2006).
- [27] Betejtin, A.; *Curso de Mineralogia.*, Mir, Moscou., 3<sup>th</sup> ed, 494, (1977).
- [28] Dines, M. B.; *J. Chem. Edc.*, **51**, 221 (1974).
- [29] Schollhorn, R.; *Chem. Mater.*, **8**, 1747 (1996).
- [30] Ithoh, T., Shichi, T., Yui, T., Takagi, T.; *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 218 (2005).
- [31] Fujita, Y., Kuroda, K., Ogawa, M.; *Chem. Mater.*, **17**, 3317 (2005).
- [32] Schwiger, W., Selvam, T., Gravenhorst, O., Roessner, F., Pfander, W., Schloge, R., Mabande, G. T. P.; *Studies Surf. Sci. Catal.*, **154**, 3096 (2004)
- [33] Tonle, I. K., Ngameni, E., Walcarius, A.; *Sens. and Act. B-Chem.*, **110**, 195 (2005).
- [34] Noza, K, N., Ogawa, M.; *Abstracts of Papers of the Americam Chemical Society*, **U 702**, 305 (2005).
- [35] Trckova, M., Matlova, L., Dvorska, L., Pavlik, J.; *Veter. Medi.*, **49**, 389 (2004).
- [36] Loaiza-Gil, A., Arenas, J., Villarroel, M., Imbert, F., del Castilho, H., Fontal, B.; *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **228**, 339 (2005).
- [37] Beneck, K., Lagaly, G.; *Am. Miner.*, **62**, 632 (1977).
- [38] Almond, G. G., Harris, R. K., Franklin, K. R., Graham, P.; *J. Mater. Chem.*, **6**, 843 (1996).

- [39] Wong, S. T., Cheng, S.; *Chem. Mater.*, **46**, 478 (1998).
- [40] Eugster, P.; *Science*, **157**, 1177 (1967).
- [41] Beneck, K., Lagaly, G.; *Am. Miner.*, **68**, 818 (1993).
- [42] Wong, S. T., Cheng, S.; *Chem. Mater.*, **5**, 770 (1993).
- [43] Schwieger, W., Heidemann, D., Berk, K. H.; *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 639 (1985).
- [44] Capková, P., Schenk, H.; *J. Incl. Phenom. Macro.*, **47**, 1 (2003).
- [45] Nunes, L. M., Airoldi, C.; *J. Solid State Chem.*, **154**, 557 (2000).
- [46] Fujita, I., Kuroda, K., Ogawa, M.; *Chem. Mater.*, **15**, 3134 (2003).
- [47] Okada, T., Watanabe, Y., Ogawa, M.; *J. Mater. Chem.*, **15**, 987 (2005).
- [48] Okutomo, S., Kuroda, K., Ogawa, M.; *Appl. Clay Sci.*, **15**, 253 (1999).
- [49] Leu, C. M., Wu, Z. W., Wei, K. H.; *Chem. Mater.*, **14**, 3016 (2002).
- [50] Mochizucki, D., Shimojima, A., Kuroda, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002).
- [51] Park, K. W., Jeong, S. Y., Kwon, Oh-Yun.; *Appl. Clay. Sci.*, (2004).
- [52] Price, P. M., Clark, J. H. and Macquarrie, D. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 101 (2000).
- [53] Zhang, Z., Saengkerdsub, S., Daí, S.; *Chem. Mater.*, **15**, 2921 (2003).
- [54] Guillot, M., Richard-Plouet, M., Vilminot, S.; *J. Mater. Chem.*, **12**, 851 (2002).
- [55] Kosuge, K., Tsunashima, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2427 (1995).
- [56] Fugimoto, Y., Shimojima, A., Kuroda, K.; *Langmuir*, **21**, 7513 (2005).
- [57] Herrera, N. N., Letoffe, J. P., Burget-Lami, E.; *J. Mater. Chem.*, **15**, 863 (2005).
- [58] Jaber, M., Miehe-Brendle, J., Delmotte, L., Le Dread, R.; *Solid State Sci.*, **7**, 610 (2005).
- [59] Mercier, L., Pinnavaia, T. J.; *Microporous and Mesoporous Mater.*, **20**, 101 (1998).
- [60] Bruce, D. W., O'hare, D.; *Inorganic Materials*, 2<sup>nd</sup> ed, John Willey, New York, (1988).
- [61] Alberti, G., Constantino, U., Alluli, S., Tomassine, N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1113, (1978).

- [62] Cunningham, D, Firtear, P., Molloy, K. C., Zucckerman, J. J.; *J .Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1523 (1983).
- [63] Kevin, J. M., Philip, J. S., Abrahan, C.; *Inorg. Chem. Acta*, **7**, 155, (1989).
- [64] Cunningham, D., Hennelly, P. J. D.; *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 3 (1979).
- [65] Cao, G., Mallouk, T. E.; *Inorg. Chem.*, **30**, 1434 (1991).
- [66] Alberti, G., Marmottine, F., Cavalaglio, S., Severi, D.; *Langmuir*, **16**, 4165 (2000).
- [67] Alloway, B. J., *Heavy metals is soils*, John Willey, New York, **cap 2**, 7-28, (1990).
- [68] Hasegawa, Y., Akimoto T., Kojima, D., *J. Inclus. Phenom. Macrom.*; **20**, 1 (1995).
- [69] Verweij, P. D., Haanepen, M. J., Ridder, J. J., Driessen, W. L., Reedijk, J.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **11**, 371, (1992).
- [70] Halász, I., Debestien, I.; *Angew. Chem.*, **8**, 453, (1969).
- [71] Bachamann, S., Melo, L. F. C., Silva, R. B., Anazawa, T. A., Jardim, I. C. S. F., Collins, K. E., Collins, C. H., Albert, K.; *Chem. Mater.*, **13**, 1874 (2001).
- [72] Sindorf, D. W., Maciel, G. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3767 (1983).
- [73] Nassar, E. J., Messedeq, Y., Ribeiro, J. L.; *Quim. Nova*, **25**, 27 (2002).
- [74] Gardidiennet, C., Marica, F., Fyfe, C. A., Tekely, P.; *J. Chem. Physiol.*, **122** (2005).
- [75] Sindorf, D. W., Maciel, G. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3767 (1983).
- [76] Smith, M. E., van Eck, E. R. H.; *Progr. Nucl. Mag. Res. Spectr.*, **34** 159 (1999).
- [77] Petrucelli, G. C., Macedo, T. R., Meirinho, M. A., Airoldi, C.; *Thermochim. Acta*, **16**, (2006).
- [78] Macedo, T. R., Petrucelli, G. C., Airoldi, C.; *Clays Clay Miner.*, 151, (2007).
- [79] Macedo, T. R., Airoldi, C.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **94**, 81, (2006).
- [80] Fujii, K., Hayashi, S.; *Appl. Clay Sci.*, **29**, 235 (2005).
- [81] Ruiz, V.S. O., Petrucelli, G. C., Airoldi, C.; *J. Mater. Chem.*, **16**, 2338, (2006).
- [82] Fonseca, M. G., Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 229 (2001).
- [83] Airoldi, C., Arakaki, L. N. H.; *Polyhedron*, **20**, 929 ((2001).
- [84] Fonseca, M. G., Airoldi., C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3687 (2001).

- [85] Fonseca, M. G., Oliveira, A. S., Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 533 (2001).
- [86] Wadso, I.; *Thermochim. Acta*, **300**, 1 (1997).
- [87] Ravel, B., Newville, M.; *J. Synchrotron Rad.* (2005).
- [88] Rehr, J. J., Albers, R. C.; *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621, (2000).
- [89] Oswald, H. R., Reller, A., Schmalle, H. W., Dubler, E.; *Acta Cryst.*, **C46**, 2279 (1990).
- [90] Ravel, B.; *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 314, (2001).
- [91] Bragg, W. T.; *Philos. Mag.*, **30**, 305 (1915).
- [92] Almond, G. G., Harris, R. K., Franklin, K. R. and Graham, P.; *J. Mater. Chem.*, **7**, 681 (1997).
- [93] Apperley, D. C., Hudson, J., Keene, M. T. J., Knowlles, J. A.; *J. Mater. Chem.*, **5**, 577 (1995).
- [94] Buerger, M. J.; *X-ray Crystallography*, John Wiley & Sons, New York, (1966).
- [95] Cullit, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*, 3<sup>th</sup> ed., Addison-Wesley Publishin, (1969).
- [96] Crone, I. A., Franklin, K. R., Graham, P.; *J. Mater. Chem.*, **5**, 2007 (1995).
- [97] Mitimura, Y., Komori, Y., Hayashi, S., Sugahara, Y., Kuroda, K.; *Chem. Mater.*, **13**, 3747 (2001).
- [98] Miyamoto, N., Kawai, R., Kuroda, K., Ogawa, M.; *Appl. Cla. Sci.*, **19**, 39 (2001).
- [99] Serratos, J. M., Rojo, J. M., Ruiz-Hitzky, E.; *Inorg. Chem.*, **27**, 2785 (1988).
- [100] Roegs, N. P. G., *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, John Willey e Sons, Ney York, (1994).
- [101] Eypert-Blaison, C., Humbert, B., Michot, L. J., Pelletier, M., Sauzéat, E., Villiéras, F.; *Chem. Mater.*, **13**, 4439 (2001).
- [102] Wong, S. T., Cheng, S.; *Chem. Mater.*, **5**, 770 (1993).
- [103] Juliceur, C., Duchesne, D.; *Can. J. Chem.*, **9**, 1521 (1981).
- [104] Kwon, O. Y., Jeong, S. O., Suh, J. K., Ryu, B. H., Lee, J. M.; *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 677 (1996).
- [105] Kim, C. S., Yates, D. M., Heaney, P. J.; *Clays Clay Miner.*, **12**, 851 (2002).

- [106] Huh, S., Wiench, J. W., Yoo, J. C., Pruski, M., Lin, V. S. W.; *Chem. Mater.*, **15**, 4247 (2003).
- [107] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [108] Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A.; *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 755 (1974).
- [109] Santille, V. C., Pulcinelli S. H.; *Cerâmica.*, **39**, 11 (1993).
- [110] Thiesen, P. H., Beneke, K., Lagaly, G.; *J. Mater. Chem.*, **12**, 3010 (2002).
- [111] Sales. J. A. A, Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E., Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.*; **297**, 95, (2007).
- [112] Lima, I. S., Airoidi, C.; *Colloid Surf. A*, **229**, 129 (2003).
- [113] Schroden, R. C., Al-Daous, M., Sokolov, S., Melde, B. J., Lytle, J. C., Stein, A., Carbajo, M. C., Fernandez, J. T., Rodriguez, E. E.; *J. Mater. Chem.*, **12**, 3261 (2002).
- [114] Beaulieu, B. T., Savage, K. S.; *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 3571 (2005).
- [115] Prado, G. S., Airoidi, C.; *Anal. Chim. Acta*, **432**, 201 (2001).
- [116] Nunes, L. M., Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.*, **145**, 649 (1999).
- [117] Fonseca, M. G., Simoni, J. A., Airoidi, C.; *Thermochim. Acta*, **369**, 17 (2001).
- [118] Lima, C. B. A., Airoidi, C.; *Thermochim. Acta*, **400**, 51 (2003).
- [119] Fonseca, M. G., Airoidi, C.; *Thermochim. Acta*, **359**, 1 (2000).
- [120] Sales, J. A. A., Prado, A. G. S., Airoidi, C.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **70**, 135 (2002).
- [121] Sales. J. A. A, Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*; **315**, 426, (2007).
- [122] Wadso, I.; *Thermochim. Acta*, **347**, 73 (2000).
- [123] Shriver, D. F., Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, 3 ed, Bookman, Porto Alegre, (2003).
- [124] Vieira, E. F. S., Simoni, J. A., Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* , **7**, 2249, (1997).
- [125] Y. Kuroda, Y., Yoshikawa, Y., Konno, Y. S., Hamano, K., Maeda, H., Kumashiro, R., Nagao, M.; *J. Phys. Chem.*, **99**, 10621, (1995).
- [126] Dupont, L., Guillon, E., Bouanda, J., Dumonceau, J., Aplincourt, M.; *Environ. Sci. Technol.* , **36**, 5026 (2002) .

- [127] Lee, T. J., Elzinga, E. J., Reeder, T. J.; *Geochim. Cosmoch. Acta*, **69**, 49, (2005).
- [128] Okamoto, Y., Kubota, T., Gotoh, H., Ohto, Y., Aritani, H., Tanaka, T., Yoshida, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **94**, 3743, (1998).
- [129] Dathe, H., Jentys, A., Lercher, J. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys*, **7**, 1283, (2005).
- [130] Kau, L. S., Spira-Solomon, D.J, Penner-Hahn, J. E., Hodgson, K. O., Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6433-6442 (1997).
- [131] Francisco, M. P., Mastelaro, V. R., Florentino, A. O., Bazin, D., *Topics Catalysis*, **18**, 105, (2002).