

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Tese de Doutorado

**Híbridos inorgânico-orgânicos
nanoestruturados e termoquímica da
interação cátion-centros básicos**

Thaís Regi Macedo
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas, Setembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

M151h Macedo, Thaís Regi.
Híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados e termoquímica da interação cátion-centros básicos / Thaís Regi Macedo. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Na-Rub-18. 2. Organofuncionalização. 3. Sorção de metais. 4. Calorimetria. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Inorganic-organic nanostructured hybrids and thermochemistry of cation-basic center interaction

Palavras-chaves em inglês: Na-Rub-18, Organofunctionalization, Metal sorption, Calorimetry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador), Éder Cláudio Lima (UFRGS), Regina Célia Galvão Frem Di Nardo (IQ-UNESP), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP), André Luiz Barboza Formiga (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 10/09/2009

Agradecimentos

Agradeço a todos que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela oportunidade de realização deste trabalho e pela orientação, pelas palavras de incentivo durante os 7 anos que convivemos, desde o mestrado.

Ao prof. Dr. Leonardo Marchese, pela valiosa supervisão, pelo seu conhecimento sobre o sistema estudado e pela oportunidade.

Aos professores da banca por aceitarem prontamente avaliar esta tese.

Ao Instituto de Química da Unicamp e à CPG pelo apoio.

Aos técnicos do Instituto de Química.

A todos do Laboratório de Termoquímica de Materiais, em especial aos amigos Júlio, Vanusa, Giovanni, Fernando e Maurício pelas valiosas sugestões a esse trabalho.

Aos amigos do Laboratório Chimica dei Materiali, Alessandro, Chiara, Francesca, Gioacomo, Giorgio, Andrea, Fabio, Maria Francesca, Jean, Simone, Maurizio, Gianluca, que me receberam muito bem na Itália, pelo carinho e amizade demonstrados, principalmente a Giuseppina e Janaína, *“vi voglio un mondo di bene...”*

Aos amigos, Tábata, Keila, Daniele, Vanusa, Suzana, Thais, Andrea e Bruno, que me acompanham já de longa data.

Às minhas queridas amigas, JuT, Camila, Valéria, Viviane, Tânia e Mary, que são muito importantes e especiais, pelo companheirismo em todos os momentos, durante toda a minha pós-graduação e pela amizade sincera para o resto da vida.

A todos os amigos da Fundação Bezerra de Menezes e a todas as crianças e adolescentes da EPV I (Escola Preparatória para a Vida), onde juntos aprendemos a administrar o nosso maior projeto: A Vida. Esse trabalho realmente faz diferença para mim, sou muito feliz por fazer parte desta família... *“Juntos sempre, aconteça o que acontecer...”*

Aos amigos, Sandra, João (in memorian), Gaby, Tia Su, Tia Vi, Tia Sônia, Tia Maria Eugênia, Tio Gino, Dona Cida e Seu Adolpho (in memorian), por terem me recebido tão bem, pelo apoio, carinho e amizade, muito obrigada por tudo.

Aos meus pais, Antonio e Cássia, por tudo que me ensinaram e pelo apoio muito importante em todos os momentos.

Aos meus queridos avós, Roberto (in memorian) e Nair.

A minha irmã Paula, pelo amor e amizade, sempre e quando eu mais preciso. Realmente, não tem nem como agradecer.

Ao Guilherme, pelo amor, paciência e companheirismo. Por ter me ajudado muito também com este trabalho, e por me mostrar que é possível fazer tudo que parece difícil ficar bem mais fácil.

À Fapesp e à Capes pelas bolsas de doutorado concedidas, à Capes pela bolsa PDEE para a realização do estágio no exterior e à Fapesp também pelo apoio financeiro.

À Deus, que ilumina o meu caminho, por mais esta oportunidade...

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

2005 – 2009 – Doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas.

Doutorado sanduíche com estágio de 12 meses (Capes) na Università degli Studi del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”, em Alessandria, Itália, com supervisão do Prof. Dr. Leonardo Marchese.

Tese: Novos híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados e termoquímica da interação cátion-centros básicos.

Orientação: Prof. Dr. Claudio Airoidi.

Agência Financiadora: FAPESP

2003 – 2005 – Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas.

Dissertação: Intercalação de alquildiaminas alifáticas e aminas aromáticas em ácido silícico lamelar magadéita e termoquímica.

Orientação: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Agência Financiadora: FAPESP

1999 – 2002 – Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, IQ-Araraquara.

Iniciação Científica: Estudo da biossorção de lantânio por *Monoraphidium sp.* e *Saccharomyces sp.* em colunas com células imobilizadas.

Orientação: Prof. Dr. Oswaldo Garcia Júnior

Agência Financiadora: FAPESP

Cursos científicos mais relevantes

- Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala. (Carga horária : 18 h). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 07/2009.

- Calorimetry and thermal methods in catalysis. (Carga horária: 40h). Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Lyon (França), 07/2008.

- Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido: Aspectos básicos, técnicas modernas e aplicações (Carga horária: 30h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil, 08/2008.

- Composite Materials: From molecular science to nanotechnology. (Carga horária: 40h). Politecnico Di Torino, Turim (Itália), 09/2006.

Idiomas: Inglês e Italiano fluentes.

Estágios:

- Bolsita Capes/Sesu/Mec – Grupo PET (Programa Especial de Treinamento) do Instituto de Química da UNESP – Araraquara, de maio/2000 a fevereiro/2002.

- Programa de Estágio Docente (PED) – Instituto de Química da UNICAMP – Disciplina QG 650 – Química Orgânica e Inorgânica Experimental.

Produção bibliográfica:

Artigos completos publicados em periódicos

1. T. R. Macedo, C. Airoidi, Host lamellar silicic acid magadiite for some heterocyclic amine inclusions and quantitative calorimetric data. *Microporous Mesoporous Mater.*, 94, 81-88, 2006.

2. G. C. Petrucelli, M. A. Meirinho, T. R. Macedo, C. Airoidi. Crystalline polysilicate magadiite with intercalated n-alkylmonoamine and some correlations involving thermochemical data. *Thermochimica Acta*, 450, 16-21, 2006.

3. T. R. Macedo, G. C. Petrucelli, C. Airoidi. Silicic acid magadiite as a host for n-alkyldiamine guest molecules and features related to the thermodynamics of intercalation. *Clays Clay Miner.* 55, 151-159, 2007.

4. M. F. Iozzi, C. Bisio, T. R. Macedo, C. Airoidi, M. Cossi, L. Marchese. Structural changes induced by dehydration in the crystalline layered silicate Na-RUB-18: a computational/experimental combined study. *J. Mater. Chem.* 19, 2610-2617, 2009.

5. B. Royer, N. F. Cardoso, V. S. O. Ruiz, T. R. Macedo, C. Airoidi, E. C. Lima. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 398-405, 2009.
6. T. R. Macedo, C. Airoidi. Distinct features of organosilyl-grafted pendant groups attached in the RUB-18 interlayer space. *Dalton Trans.* 7402-7409, 2009.
7. T. R. Macedo, C. Airoidi. New inorganic-organic lamellar derivatives synthesized from H-RUB-18 and thermodynamics of cation sorption. *New J. Chem*, 33, 2081-2089, 2009.
8. T. R. Macedo, C. Airoidi. Organofunctionalized RUB-18 from the intercalated precursor cetyltrimethylammonium cation. *Microporous Mesoporous Mater.*, no prelo.
9. B. Royer, N. M. Simon, E. C. Lima, T. R. Macedo, C. Airoidi. Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for removal of methylene blue from aqueous solutions. Kinetic and equilibrium studies. *Separation Sci. Technology*, no prelo.

Participação em eventos e trabalhos mais recentes apresentados em congressos

1. T. R. Macedo, C. Airoidi. Mercaptopropyl functionalized RUB-18 materials for heavy metal ions trapping from aqueous solutions. International Workshop on Nanomaterials and Functional Materials, 2009, Unicamp.
2. T. R. Macedo, C. Bisio, L. Marchese, C. Airoidi. Spectroscopic characterization of Na-RUB-18 and properties related to intercalated and organo-modified derivatives. 8th Conference on Solid State Chemistry, 2008, Bratislava. Apresentação oral.
3. T. R. Macedo, C. Bisio, L. Marchese, C. Airoidi. Different ways of grafting organosilanes in the interlayer space of Na-RUB-18. 8th Conference on Solid State Chemistry, 2008, Bratislava.
4. M. F. Iozzi, M. Cossi, C. Bisio, T. R. Macedo, C. Airoidi, L. Marchese. The inter-layer structural changes of Na-Rub18 as a function of the hydration degree: a

combined spectroscopic-computational study. II International Workshop on Layered Materials: Structures and Properties, 2008, Vercelli.

5. T. R. Macedo, C. Bisio, C. Airoidi, L. Marchese, Adsorption of iron on organically modified RUB-18. VIII Associazione Italiana Zeoliti Congress, 2007, Torino.

6. M. F. Iozzi, M. Cossi, C. Bisio, T. R. Macedo, C. Airoidi, L. Marchese. Structure of sodium layered silicate RUB-18: IR spectra and computational modeling. VIII Associazione Italiana Zeoliti, 2007, Torino.

7. T. R. Macedo, C. Bisio, L. Marchese, C. Airoidi. Synthesis and characterization of layered octosilicate for catalytic application. Group kickoff meeting. Apresentação oral, Torino, 2007.

8. T. R. Macedo, C. Airoidi. Structural features of interlamellar functionalized octosilicate. Associazione Italiana Zeoliti, AIZ Workshop, 2006, Alessandria.

9. T. R. Macedo, C. Airoidi. Termogravimetria do octossilicato modificado com agentes sililantes. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas.

10. T. R. Macedo, C. Airoidi, G. C. Petrucelli, J. A. A. SALES, Interlamellar magadiite silylated with tetrasulfide moiety and thermodynamic of cation adsorption. 2nd International Symposium on calorimetry and chemical thermodynamics, 2006, São Pedro.

11. T. R. Macedo, C. Airoidi, G. C. Petrucelli, M. A. Meirinho. Intercalation of n-alkylmonoamines into magadiite and thermochemical data. 2nd International Symposium on calorimetry and chemical thermodynamics, 2006, São Pedro.

12. T. R. Macedo, C. Airoidi. Intercalation of heterocyclic amines into magadiite in acidic form. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos.

Resumo

Este trabalho descreve a preparação, caracterização e aplicação de novos materiais híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados, obtidos a partir do processo de funcionalização da superfície lamelar de derivados do RUB-18, a forma ácida do material, H-RUB-18, e a forma intercalada com moléculas orgânicas polares, CTA-RUB-18. Para esse processo, foram usados agentes sililantes contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio como grupos ativos nas moléculas e dois métodos diferentes. Os difratogramas de raios X mostraram a cristalinidade dos materiais e as microscopias eletrônicas de varredura, a morfologia e o tamanho das partículas formadas. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido mostraram que as sínteses foram bem sucedidas. Os resultados obtidos através da análise elementar e da termogravimetria determinaram as quantidades de grupos orgânicos imobilizadas na superfície, o valor máximo obtido foi de 3,79 mmol de grupos por grama de material, um valor próximo da capacidade máxima de funcionalização do material, que é de 3,85 mmol g⁻¹. Os híbridos nanoestruturados apresentaram estabilidade térmica até aproximadamente 540 K. Os materiais funcionalizados com grupos nitrogenados foram aplicados para a sorção de íons cobre, níquel e cobalto, enquanto os materiais sulfurados foram usados para a sorção de cádmio e chumbo de solução aquosa. As isotermas de sorção foram obtidas pelo processo de batelada, e os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich, considerando superfícies heterogêneas. Esses dados forneceram subsídios para o conhecimento interativo do sistema, considerando a energética da interação. O efeito interativo cátion/centros básicos na interface sólido/líquido foi avaliado através da microcalorimetria e as grandezas termodinâmicas, obtidas nesses sistemas heterogêneos, propiciaram condições para estabelecer ordem energética favorável das interações. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade da aplicação dos materiais como eficientes sorventes, para extrair cátions de um ecossistema.

Abstract

The present study describes the preparation, characterization and application of the new inorganic-organic nanostructured hybrid materials, prepared by the functionalization process of the layered surface of derivative RUB-18 material, its acidic, H-RUB-18 and intercalated, CTA-RUB-18 forms. For this process were used silylating agents containing nitrogen, sulfur and oxygen as active atoms on the molecules and two different methods. The X ray diffractograms showed the crystallinity of the materials and the electron scanning microscopy (SEM) the morphology and size of the particles formed. The nuclear magnetic resonance (NMR) spectra for ^{29}Si and ^{13}C nuclei in the solid state show that the syntheses were successfully performed. From the obtained elemental analysis and thermogravimetry (TG) results the amount of organic groups immobilized on the surface was determined. The maximum number was 3.79 mmol groups per gram of material, a value near to the maximum of its capacity, 3.85 mmol g^{-1} . The nanostructured hybrids present thermal stability up to 540 K. The nitrogen functionalized materials were applied for sorption of copper, nickel and cobalt from aqueous solution, while the sulfur materials were used for cadmium and lead sorption from aqueous solution. The sorption isotherms were obtained by the batchwise process and the data were adjusted to the Freundlich and Langmuir-Freundlich models, considering heterogeneous surfaces. These data supply information for the interactive knowledge of the systems, considering the energy of interaction. The interactive effect of cation/basic centers at the solid/liquid interface was evaluated through microcalorimetry and the thermodynamic values, obtained in these heterogeneous systems, give conditions for establishment of a favorable energetic order in the interaction. The obtained results showed the viability of application of the materials as efficient sorbents to extract cations from an ecosystem.

Lista de abreviaturas e unidades

| | |
|------------|--|
| b | Constante de equilíbrio de sorção |
| CTA-RUB-18 | RUB-18 intercalado com CTAB |
| C_i | Concentração inicial dos metais |
| CN | 3-cianopropiltriclorossilano |
| C-RUB-CN | CTA-RUB-18 funcionalizado com 3-cianopropiltriclorossilano |
| C-RUB-CNr | CTA-RUB-18 funcionalizado com 3-cianopropiltriclorossilano pelo método de evaporação do solvente |
| C-RUB-N | CTA-RUB-18 funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano |
| C-RUB-2N | CTA-RUB-18 funcionalizado com N-3-trimetoxyssililpropilietilenodiamina |
| C-RUB-3N | CTA-RUB-18 funcionalizado com N-3-trimetoxyssililpropildietilenotriamina |
| C-RUB-S | CTA-RUB-18 funcionalizado com 3-mercaptopropiltrimetoxyssilano |
| C-RUB-Sr | CTA-RUB-18 funcionalizado com 3-mercaptopropiltrimetoxyssilano pelo método de evaporação do solvente |
| C-RUB-U | CTA-RUB-18 funcionalizado com 3-trimetoxyssililpropiluréia |
| C_s | Concentração de metais remanescentes em solução |
| d_b | Distância basal |
| H | Efeito térmico diferencial |
| H-RUB-18 | RUB-18 contendo grupos hidroxila |
| H-RUB-CN | H-RUB-18 funcionalizado com 3-cianopropiltriclorossilano |
| H-RUB-CNr | H-RUB-18 funcionalizado com 3-cianopropiltriclorossilano pelo método de evaporação do solvente |
| H-RUB-N | H-RUB-18 funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano |
| H-RUB-2N | H-RUB-18 funcionalizado com N-3-trimetoxyssililpropilietilenodiamina |

| | | | | |
|-----------|---|--|-----|------|
| H-RUB-3N | H-RUB-18 | funcionalizado | com | N-3- |
| | | trimetoxissililpropildietilenotriamina | | |
| H-RUB-S | H-RUB-18 | funcionalizado | com | 3- |
| | | mercaptopropiltrimetoxissilano | | |
| H-RUB-Sr | H-RUB-18 | funcionalizado | com | 3- |
| | | mercaptopropiltrimetoxissilano pelo método de evaporação do solvente | | |
| H-RUB-U | H-RUB-18 funcionalizado com 3-trimetoxissililpropiluréia | | | |
| ICP OES | Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado | | | |
| K_e | Constante de equilíbrio | | | |
| K_F | Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de sorção | | | |
| M | Metal | | | |
| n | Constante de Freundlich relacionada com a intensidade de sorção | | | |
| N | 3-aminopropiltrióxissilano | | | |
| 2N | N-3-trimetoxissililpropiletlenodiamina | | | |
| 3N | N-3-trimetoxissililpropildietilenotriamina | | | |
| Na-RUB-18 | Silicato lamelar hidratado | | | |
| n_C | Número de moles calculado pela percentagem de carbono | | | |
| n_N | Número de moles calculado pela percentagem de nitrogênio | | | |
| n_i | Número de moles iniciais | | | |
| n_f | Número de moles finais | | | |
| N_f | Número de moles sorvidos | | | |
| N_S | Número máximo de moles para a formação da monocamada | | | |
| R | Constante dos gases ideais | | | |
| R^2 | Coeficiente de determinação | | | |
| S | 3-mercaptopropiltrimetoxissilano | | | |
| U | 3-trimetoxissililpropiluréia | | | |
| X | Fração molar | | | |

| | |
|-------------------------|---|
| $\Delta_{\text{int}}H$ | Varição da entalpia de interação |
| $\Delta_R h$ | Entalpia integral de reação |
| ΣQ_{dil} | Somatório do efeito térmico integral da diluição |
| ΣQ_R | Somatório do efeito térmico integral resultante |
| ΣQ_{tit} | Somatório do efeito térmico integral da titulação |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Classificação dos sólidos lamelares conforme a carga da lamela..... | 3 |
| Tabela 2. Silicatos lamelares hidratados..... | 10 |
| Tabela 3. Características dos reagentes e solventes utilizados..... | 26 |
| Tabela 4. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18, com DMF como solvente, pelo método heterogêneo..... | 30 |
| Tabela 5. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18 pelo método heterogêneo..... | 31 |
| Tabela 6. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do CTA-RUB-18..... | 31 |
| Tabela 7. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18 e do CTA-RUB-18 pelo método de evaporação do solvente..... | 32 |
| Tabela 8. Valores para a distância basal calculados e observados a partir da DRX do material Na-RUB-18..... | 41 |
| Tabela 9. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores de número de moles calculados de carbono (n_C) e de nitrogênio (n_N)..... | 69 |
| Tabela 10. Deslocamentos químicos (ppm) para as espécies T e Q obtidos por RMN de ^{29}Si dos materiais funcionalizados..... | 74 |
| Tabela 11. Percentuais de perdas de massa (Δm), intervalo de temperatura (ΔT) e número de moles calculados por termogravimetria (n_{Tg})..... | 77 |
| Tabela 12. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores de número de moles calculados de carbono (n_C) e de nitrogênio (n_N) na primeira reação de funcionalização..... | 85 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 13. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores de número de moles calculados de carbono (n_C) e de nitrogênio (n_N) na segunda reação de funcionalização..... | 86 |
| Tabela 14. Deslocamentos químicos (ppm) obtidos por RMN de ^{29}Si dos materiais funcionalizados..... | 89 |
| Tabela 15. Percentuais de perdas de massa (Δm), intervalo de temperatura (ΔT) e número de moles calculados por termogravimetria (n_{Tg})..... | 96 |
| Tabela 16. Resultados das isotermas de sorção de M^{2+} (Cu, Ni e Co) com os materiais modificados quimicamente obtidos a partir do CTA-RUB-18, segundo os modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich, sendo N_f o número de moles fixos; N_S a máxima sorção; b , n e K_F constantes relacionadas com o equilíbrio, intensidade e capacidade de sorção, respectivamente, e R^2 o coeficiente de determinação..... | 105 |
| Tabela 17. Resultados das isotermas de sorção de M^{2+} (Cu, Ni e Co) com os materiais modificados quimicamente obtidos a partir do H-RUB-18, segundo os modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich, sendo N_f o número de moles fixos; N_S a máxima sorção; b , n e K_F constantes relacionadas com o equilíbrio, intensidade e capacidade de sorção, respectivamente, e R^2 o coeficiente de determinação..... | 106 |
| Tabela 18. Resultados obtidos para a funcionalização e para a sorção de metais através dos valores de grau de funcionalização (n_N) e de N_S máxima sorção e a relação N_S/n_N | 107 |
| Tabela 19. Comparação entre os valores absolutos de capacidade máxima de sorção (N_S) para diferentes sorventes..... | 111 |
| Tabela 20. Resultados das isotermas de sorção de M^{2+} (Cd e Pb) com os materiais modificados, de acordo com o modelo de Freundlich, sendo N_f o número de moles fixos, n e K_F constantes relacionadas a intensidade e capacidade de sorção, respectivamente, e R^2 o coeficiente de determinação..... | 115 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 21. Resultados obtidos para a funcionalização e para a sorção de metais através dos valores de grau de funcionalização (n_C), número de moles fixos (N_f) e a relação N_f/n_C | 116 |
| Tabela 22. Comparação entre os valores absolutos de capacidade máxima de sorção (N_S) para diferentes sorventes..... | 117 |
| Tabela 23. Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons cobre, níquel e cobalto a $298,15 \pm 0,20$ K..... | 125 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Representação esquemática de um sólido lamelar..... | 2 |
| Figura 2. Unidade tetraédrica da rede inorgânica dos silicatos..... | 4 |
| Figura 3. Tipos de polissilicatos..... | 5 |
| Figura 4. Estruturas dos filossilicatos tipo 1:1 (a) e 2:1 (b), O representa grupos hidroxila (OH) ou oxigênio, ● cátions octaédricos e • cátions tetraédricos..... | 6 |
| Figura 5. Substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na rede..... | 7 |
| Figura 6. Estrutura dos silicatos lamelares makatita (a), magadeíta (b) e keniaíta (c)..... | 10 |
| Figura 7. Estrutura cristalina e estrutura dos prótons da água de hidratação para o material lamelar Na-RUB-18. ●Si, ●O e ●H..... | 13 |
| Figura 8. Superfície lamelar do Na-RUB-18. ●Si, ●O e ●H..... | 14 |
| Figura 9. Representação esquemática da intercalação de uma espécie em um sólido lamelar..... | 15 |
| Figura 10. Esquema dos possíveis ancoramentos dos agentes sililantes alquiltrióxissilano e triclorossilano em uma superfície hidroxilada..... | 18 |
| Figura 11. Estrutura proposta para a sorção de metal na região interlamelar de um silicato lamelar quimicamente modificado por agente sililante..... | 23 |
| Figura 12. Obtenção das superfícies modificadas pelo método heterogêneo..... | 29 |
| Figura 13. Fotos do equipamento, em destaque (a) vaso sendo conectado à haste e canal (b) do calorímetro..... | 33 |
| Figura 14. Difração de raios X em temperatura variável do Na-RUB-18..... | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 15. Ciclos de hidratação e re-hidratação do Na-RUB-18 a 323 K e 348 K (A) e 373 K (B). Reflexões típicas do suporte de Pt/Rh (*). Fase impura desconhecida (■)..... | 42 |
| Figura 16. Curva termogravimétrica e derivada do Na-RUB-18..... | 43 |
| Figura 17. Estrutura do Na-RUB-18 hidratado em temperatura ambiente (A) e parcialmente hidratado (B) quando perde as duas moléculas de água axiais em 348 K. ●Si, ●O, oH e ●Na..... | 45 |
| Figura 18. Espectros na região do infravermelho em temperatura variável do Na-RUB-18 coletados sob fluxo de N ₂ a temperatura ambiente (a) e após aquecimento a 323 K (b), 348 K (c) e 373 K (d). Pastilha autosuportada..... | 46 |
| Figura 19. Espectros na região do infravermelho em temperatura variável do Na-RUB-18 (A), em destaque no intervalo de 1000-500 cm ⁻¹ (B). Pastilha autosuportada..... | 48 |
| Figura 20. Configurações para os átomos de silício na rede inorgânica..... | 50 |
| Figura 21. CP-MAS RMN ²⁹ Si do Na-RUB-18..... | 50 |
| Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do Na-RUB-18..... | 51 |
| Figura 23. Difratoograma de raios X para o CTA-RUB-18..... | 53 |
| Figura 24. Curvas termogravimétrica e derivada do CTA-RUB-18..... | 53 |
| Figura 25. Espectro de infravermelho para o CTA-RUB-18..... | 54 |
| Figura 26. CP-MAS RMN de ²⁹ Si (A) e ¹³ C (B) no estado sólido do material CTA-RUB-18..... | 55 |
| Figura 27. Micrografia eletrônica de varredura do CTA-RUB-18..... | 56 |
| Figura 28. DRX em temperatura variável para o H-RUB-18..... | 56 |
| Figura 29. Curvas termogravimétrica e derivada do H-RUB-18..... | 57 |
| Figura 30. Espectros de infravermelho em temperatura para o H-RUB-18. Pastilha autosuportada..... | 58 |
| Figura 31. CP-MAS RMN de ²⁹ Si no estado sólido para o material H-RUB-18..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura do H-RUB-18..... | 59 |
| Figura 33. Difratoformas de raios X para H-RUB-Nd (a), H-RUB-Ud (b) e H-RUB-Sd (c)..... | 60 |
| Figura 34. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) dos compostos lamelares H-RUB-Nd (a), H-RUB-Ud (b) e H-RUB-Sd (c)..... | 61 |
| Figura 35. Difração de raios X para C-RUB-CN (a) e C-RUB-CNr (b)..... | 62 |
| Figura 36. Ilustração da funcionalização do CTA-RUB-18 com o silano CN pelo método de evaporação do solvente. Neste caso, a entrada do silano provocou decréscimo da distância basal..... | 64 |
| Figura 37. CP-MAS RMN de ^{29}Si dos materiais CTA-RUB-CN (a) e CTA-RUB-CNr (b)..... | 64 |
| Figura 38. Grupos T formados a partir da funcionalização..... | 65 |
| Figura 39. CP-MAS RMN de ^{13}C para C-RUB-CN (a) e C-RUB-CNr (b)..... | 65 |
| Figura 40. Difratoformas de raios X dos materiais C-RUB-S (a) e C-RUB-Sr (b)..... | 67 |
| Figura 41. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) dos materiais C-RUB-S (a) e C-RUB-Sr (b), respectivamente..... | 67 |
| Figura 42. Correlação linear entre o número de moles e o número de átomos na cadeia pendente do silano..... | 70 |
| Figura 43. Difração de raios X de C-RUB-N (a), C-RUB-2N (b), C-RUB-3N (c) e C-RUB-U (d)..... | 71 |
| Figura 44. Correlação linear entre a distância basal e o número de átomos na cadeia pendente do silano..... | 72 |
| Figura 45. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) dos compostos lamelares C-RUB-N (a), C-RUB-2N (b) e C-RUB-3N (c)..... | 73 |
| Figura 46. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) para C-RUB-U..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 47. Ilustração esquemática indicada em proporção ao tamanho das cadeias dos silanos N, 2N e 3N..... | 74 |
| Figura 48. Espectros na região do infravermelho para os materiais C-RUB-CN (a), C-RUB-S (b), C-RUB-N (c), C-RUB-2N (d), C-RUB-3N (e) e C-RUB-U (f) sintetizados pelo método heterogêneo..... | 75 |
| Figura 49. Curvas termogravimétricas dos compostos lamelares C-RUB-CN (a), C-RUB-S (b), C-RUB-N (c), C-RUB-2N (d), C-RUB-3N (e) e C-RUB-U (f) obtidos pelo método heterogêneo..... | 77 |
| Figura 50. Curvas termogravimétricas derivadas dos compostos lamelares (A) C-RUB-CN (a), C-RUB-S (b), C-RUB-N (c) e (B) C-RUB-2N (d), C-RUB-3N (e) e C-RUB-U (f)..... | 78 |
| Figura 51. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras C-RUB-CN (a), C-RUB-CN _r (b), C-RUB-3N (c) e C-RUB-U (d)..... | 80 |
| Figura 52. Difratogramas de raios X dos materiais (A) H-RUB-CN (a) e H-RUB-CN _r (b) e (B) H-RUB-S sintetizado na primeira (a) e na segunda (b) reações e H-RUB-Sr (c)..... | 81 |
| Figura 53. RMN de ²⁹ Si (A) e ¹³ C (B) para os materiais H-RUB-CN (a) e H-RUB-CN _r (b)..... | 82 |
| Figura 54. RMN de ²⁹ Si (A) e ¹³ C (B) para os materiais H-RUB-S (a, para a segunda reação de funcionalização) e H-RUB-Sr (b)..... | 83 |
| Figura 55. Difratogramas de raios X na primeira (A) e na segunda (B) reações de H-RUB-U (a), H-RUB-N (b), H-RUB-2N (c) e H-RUB-3N (d)..... | 87 |
| Figura 56. CP-MAS RMN de ²⁹ Si para H-RUB-U (a), H-RUB-N (b), H-RUB-2N (c) e H-RUB-3N (d)..... | 88 |
| Figura 57. CP-MAS RMN de ¹³ C para H-RUB-U (a), H-RUB-N (b), H-RUB-2N (c) e H-RUB-3N (d)..... | 90 |
| Figura 58. HPDEC RMN de ¹³ C para o material H-RUB-N..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 59. RMN de ^{29}Si (a) e ^{13}C (b) para o material sintetizado nas condições experimentais para a funcionalização..... | 92 |
| Figura 60. Espectros na região do infravermelho para H-RUB-CN (a), H-RUB-S (b), H-RUB-N (c), H-RUB-2N (d), H-RUB-3N (e) e H-RUB-U (f) sintetizados pelo método heterogêneo..... | 93 |
| Figura 61. Curvas termogravimétricas para H-RUB-CN (a), H-RUB-S (b), H-RUB-N (c), H-RUB-2N (d), H-RUB-3N (e) e H-RUB-U (f)..... | 94 |
| Figura 62. Curvas termogravimétricas derivadas para (A) H-RUB-CN (a), H-RUB-S (b), H-RUB-N (c) e (B) H-RUB-2N (d), H-RUB-3N (e) e H-RUB-U (f)..... | 95 |
| Figura 63. Micrografias eletrônicas de varredura dos compostos H-RUB-S (a), H-RUB-Sr (b), H-RUB-N (c) e H-RUB-U (d)..... | 97 |
| Figura 64. Isoterma de interação de Cu^{2+} (●), Ni^{2+} (■) e Co^{2+} (▲) com H-RUB-U..... | 104 |
| Figura 65. Isoterma de interação de Cu^{2+} com H-RUB-CN..... | 104 |
| Figura 66. Isoterma de sorção de Cu^{2+} em H-RUB-U ajustada ao modelo de Freundlich..... | 109 |
| Figura 67. Isoterma de Cu^{2+} em H-RUB-U ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich..... | 110 |
| Figura 68. Isoterma de sorção de Cu^{2+} em H-RUB-CN ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich..... | 111 |
| Figura 69. Isotermas de sorção de Cd^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com C-RUB-S..... | 114 |
| Figura 70. Isoterma de sorção de Cd^{2+} em C-RUB-S ajustada ao modelo de Freundlich..... | 114 |
| Figura 71. Isoterma de Cd^{2+} em C-RUB-S ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich..... | 116 |

| | |
|---|-----|
| Figura 72. Curva potência em função do tempo para a titulação de 20 mg de H-RUB-3N com de Cu^{2+} $0,093 \text{ mol dm}^{-3}$ (a) e diluição da mesma solução em água (b)..... | 119 |
| Figura 73. Curvas da titulação calorimétrica representadas pelo somatório do efeito térmico de titulação ΣQ_{tit} (a), efeito térmico de diluição ΣQ_{dil} (b) e efeito térmico resultante ΣQ_{R} (c). Dados obtidos para a sorção de Cu^{2+} $0,093 \text{ mol dm}^{-3}$ em 20 mg de C-RUB-N, com adições incrementais de $20,0 \mu\text{L}$ de solução metálica titulante..... | 120 |
| Figura 74. Isoterma calorimétrica de sorção de Ni^{2+} em H-RUB-3N, como mostra $\Delta_{\text{R}}h$ em função de X, com adições de $20 \mu\text{L}$ do cátion metálico $0,092 \text{ mol dm}^{-3}$. A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de determinação 0,9999..... | 123 |

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: Introdução _____ **1**

| | |
|---|----|
| 1.1. Definições e características dos sólidos lamelares | 1 |
| 1.2. Classificação dos sólidos lamelares | 2 |
| 1.3. Propriedades gerais dos sólidos lamelares | 7 |
| 1.4. Silicatos lamelares hidratados | 9 |
| 1.4.1. Estrutura cristalina do Na-RUB-18 | 12 |
| 1.5. Intercalação em sólidos lamelares | 15 |
| 1.6. Modificação química de superfícies | 17 |
| 1.6.1. Antecedentes no grupo de pesquisa | 20 |
| 1.7. Sorção de metais | 22 |
| 1.8. Microcalorimetria | 24 |

CAPÍTULO 2: Objetivos, procedimento experimental e técnicas de caracterização _____ **26**

| | |
|---------------------------------|----|
| 2.1. Objetivos | 26 |
| 2.2. Procedimento experimental | 26 |
| 2.2.1. Reagentes e solventes | 26 |
| 2.2.2. Síntese do Na-RUB-18 | 28 |
| 2.2.3. Síntese do H-RUB-18 | 28 |
| 2.2.4. Síntese do CTA-RUB-18 | 28 |
| 2.2.5. Funcionalização | 29 |
| 2.2.6. Sorção de metais | 32 |
| 2.2.7. Microcalorimetria | 33 |
| 2.3. Técnicas de caracterização | 34 |
| 2.3.1. Difração de raios X | 34 |
| 2.3.2. Análise elementar | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido | 35 |
| 2.3.4. Espectroscopia vibracional | 36 |
| 2.3.5. Termogravimetria | 37 |
| 2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura | 38 |
| 2.3.7. Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado | 38 |
| 2.3.8. Titulações microcalorimétricas | 39 |
| CAPÍTULO 3: Resultados e discussões | 40 |
| 3.1. Na-RUB-18 | 40 |
| 3.2. Troca iônica | 51 |
| 3.2.1. CTA-RUB-18 | 52 |
| 3.2.2. H-RUB-18 | 56 |
| 3.3. Materiais funcionalizados | 60 |
| 3.3.1. Funcionalização a partir do CTA-RUB-18 | 62 |
| 3.3.1.1. Escolha da metodologia de síntese | 62 |
| 3.3.1.2. Análise elementar | 68 |
| 3.3.1.3. Difração de raios X | 71 |
| 3.3.1.4. Ressonância magnética nuclear | 72 |
| 3.3.1.5. Espectroscopia vibracional | 75 |
| 3.3.1.6. Termogravimetria | 76 |
| 3.3.1.7. Microscopia eletrônica de varredura | 80 |
| 3.3.2. Funcionalização a partir do H-RUB-18 | 81 |
| 3.3.2.1. Escolha da metodologia de síntese | 81 |
| 3.3.2.2. Análise elementar | 84 |
| 3.3.2.3. Difração de raios X | 86 |
| 3.3.2.4. Ressonância magnética nuclear | 88 |
| 3.3.2.5. Espectroscopia vibracional | 92 |
| 3.3.2.6. Termogravimetria | 94 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura | 97 |
| CAPÍTULO 4: Aplicações | 99 |
| 4.1. Sorção de metais | 99 |
| 4.1.1. Isoterma de Freundlich | 101 |
| 4.1.2. Isoterma de Langmuir-Freundlich | 102 |
| 4.2. Isotermas de cobre, níquel e cobalto e aplicação dos modelos | 103 |
| 4.3. Isotermas de cádmio e chumbo e aplicação dos modelos | 113 |
| 4.4. Microcalorimetria | 118 |
| CAPÍTULO 5: Conclusões | 128 |
| Referências Bibliográficas | 131 |

Capítulo 1

Introdução

1.1. Definições e características dos sólidos lamelares

Os materiais lamelares apresentam propriedades relacionadas as suas respectivas estruturas, destacando-se em particular, a disposição do esqueleto inorgânico em arranjo lamelar.¹

Um sólido exibe uma estrutura lamelar somente quando as ligações entre átomos do mesmo plano são muito mais efetivas do que as interações entre átomos de planos adjacentes. Assim, nos sólidos lamelares há ligações covalentes entre os átomos da mesma lamela e interações fracas, do tipo van der Waals, entre as lamelas adjacentes.^{1,2}

Está associada a estas matrizes inorgânicas uma alta estabilidade térmica, bem como uma relativa resistência química à oxidação e alta seletividade a certos íons e moléculas.³

Nos sólidos lamelares o espaço ou a região interlamelar (d_f) é definido como a distância existente entre duas camadas adjacentes de silicato enquanto a distância interplanar ou o espaço basal (d_b), é a distância compreendida entre o espaço interlamelar e a espessura da lamela,¹ como pode ser observado através da ilustração esquemática da Figura 1.

A camada de silicato ou espessura da lamela forma o arranjo de átomos que corresponde à estrutura cristalina do sólido inorgânico, e também determina importantes características dos materiais.^{1,2}

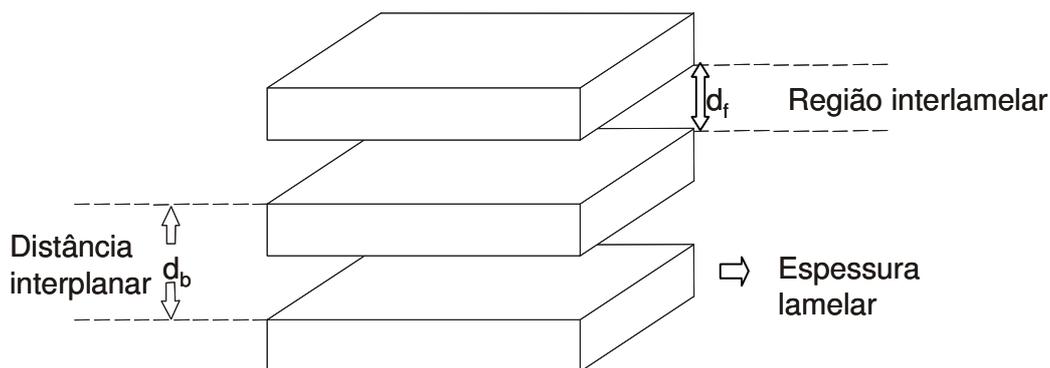


Figura 1. Representação esquemática de um sólido lamelar.

A densidade superficial dos sítios ativos de uma lamela é geralmente expressa como o número de sítios por área da superfície lamelar. Esse valor é uma característica importante do sólido lamelar, pois é a quantidade de sítios disponíveis para uma determinada reação.¹

A natureza e a densidade superficial dos sítios ativos são usualmente as mesmas nos dois lados da lamela,¹ mas é possível também a presença de lamelas assimétricas, quando o empilhamento das camadas é desorganizado. Neste caso, têm-se a formação de estruturas turbostráticas.⁴

Cada sítio ativo pode interagir com uma única molécula, assim o recobrimento total dos sítios pode ser obtido somente se a área da molécula for menor do que a área livre do sítio ativo da lamela. A disposição dos sítios ativos na superfície da lamela e sua área livre podem ser exatamente determinadas somente quando a estrutura cristalina do sólido lamelar é devidamente conhecida e caracterizada.¹

1.2. Classificação dos sólidos lamelares

Os sólidos lamelares são usualmente classificados de três maneiras diferentes: considerando a natureza orgânica ou inorgânica dos constituintes lamelares, a presença ou ausência de cargas fixadas na macromolécula planar

(ou superfície lamelar) e de acordo com a espessura dos constituintes lamelares que consiste na própria espessura da lamela.¹

A Tabela 1 ilustra alguns exemplos da classificação dos sólidos lamelares, considerando a carga da lamela.¹

Tabela 1. Classificação dos sólidos lamelares conforme a carga da lamela.

| Sólido | Fórmula |
|--|---|
| Lamelas sem cargas ou eletricamente neutras | |
| <i>(a) Lamelas isolantes</i> | |
| <i>Argilas</i> | |
| Caulinita | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ |
| Diquita | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ |
| Serpentina | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ |
| Pirofillita | $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
| Talco | $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH})_2$ |
| <i>(b) Lamelas de condução eletrônica</i> | |
| Grafita | C |
| Metais de transição | MX_2 (M = Ti, Zr, V, Nb e X = S, Se, Te) |
| Lamelas com cargas | |
| <i>(a) Lamelas negativas</i> | |
| <i>Esmectitas</i> | |
| Montmorilonita | $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ |
| Saponita | $\text{Ca}_{x/2}\text{Mg}_3(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ |
| Vermiculita | $(\text{Na}, \text{Ca})_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ |
| Silicatos lamelares hidratados | $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$ |
| <i>(b) Lamelas com cargas positivas</i> | |
| Hidrotalcita | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Hidróxidos duplos lamelares | $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{A}_{x/n}]m\text{H}_2\text{O}$ |

De acordo com a classificação, as camadas inorgânicas podem ser neutras ou separadas pela presença de cátions ou ânions hidratados, mantendo a neutralidade do material, no caso de lamelas com cargas negativas ou positivas, respectivamente.¹

Dentre os sólidos lamelares os silicatos e filossilicatos se destacam neste campo de pesquisa devido à fácil obtenção de diferentes estruturas, controle mais preciso das condições sintéticas e também o vasto conhecimento da química do silício no desenvolvimento de novos materiais.⁵

Todo o conhecimento envolvendo os silicatos lamelares baseia-se na capacidade do silício em formar uma extensa rede de siloxanos, em que cada átomo de silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio, ou seja, compartilhando oxigênio entre os tetraedros $[\text{SiO}_4]$, como mostra a Figura 2.⁵

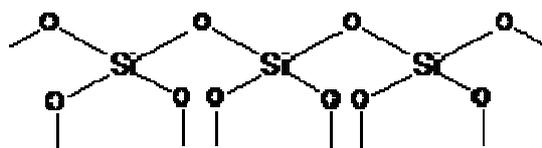


Figura 2. Unidade tetraédrica da rede inorgânica dos silicatos.

Dessa forma, os tetraedros formam unidades estruturais estáveis que se polimerizam e, dependendo dessa polimerização, da amplitude da participação do oxigênio entre os tetraedros, podem-se formar os diferentes grupos de silicatos. Com isso, a estrutura dos silicatos pode consistir de tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais, classificando os silicatos de acordo com esse arranjo, como ilustra a Figura 3.^{2,4}

Assim, a classe dos filossilicatos representa os compostos lamelares e inseridos nesta classe encontram-se os minerais argilosos, que são aluminossilicatos.⁶

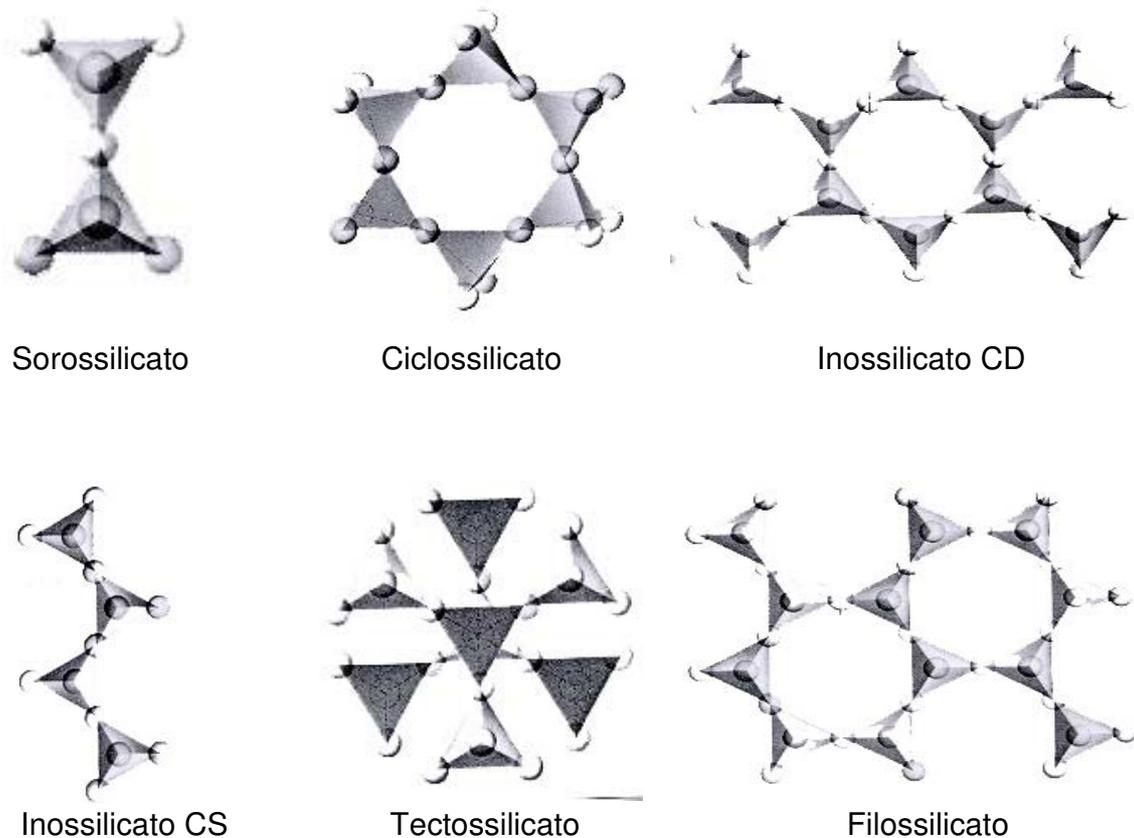


Figura 3. Tipos de polissilicatos.

A estrutura cristalina dos filossilicatos apresenta camadas constituídas por tetraedros de silício ou alumínio e oxigênio $[\text{SiO}_4]$ ou $[\text{AlO}_4]^-$, e camadas formadas por octaedros de alumínio, magnésio ou ferro, oxigênio e hidroxilas. Cada uma dessas camadas pode se unir à outra, formando uma estrutura do tipo 1:1 ou T-O (tetraédrica-octaédrica). Quando se tem uma segunda folha tetraédrica ligada ao octaedro forma-se uma estrutura 2:1 ou T-O-T (tetraédrica-octaédrica-tetraédrica). Cada uma destas folhas complexas T-O ou T-O-T podem se ligar a outra folha idêntica formando a estrutura lamelar, através de interações de van der Waals. As substituições com diversos íons formando os sítios octaedros geram inúmeras estruturas de fácil obtenção.^{2,4,5}

As estruturas 1:1 e 2:1, por exemplo, ocorrem nas argilas caulinita e pirofilita,⁷ respectivamente, e estão representadas na Figura 4.

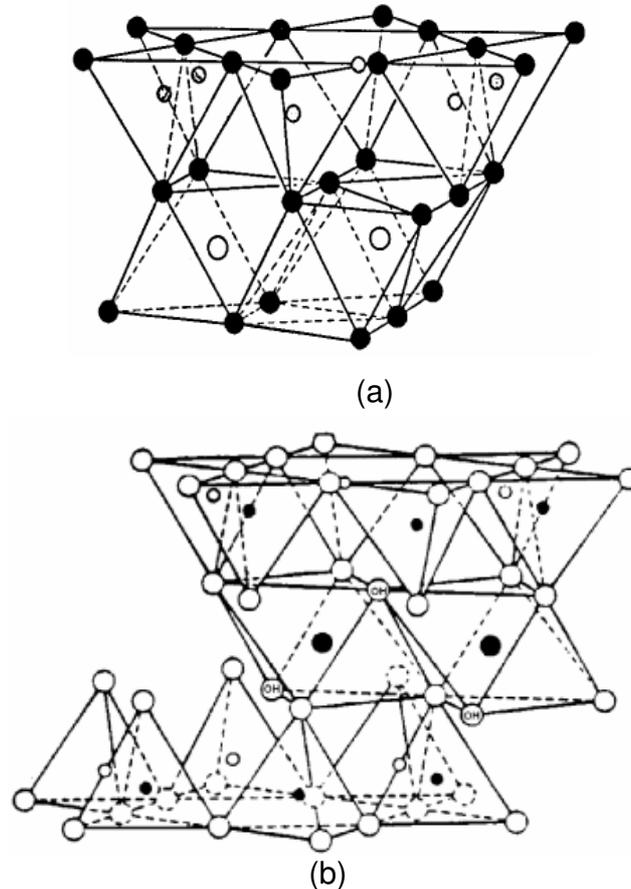


Figura 4. Estruturas dos filossilicatos tipo 1:1 (a) e 2:1 (b), O representa grupos hidroxila (OH) ou oxigênio, ● cátions octaédricos e • cátions tetraédricos.

Além do silício arranjado tetraedricamente, o que define os silicatos, outros cátions podem ocupar estes sítios. Portanto, pode ocorrer a substituição parcial de átomos de silício por alumínio na rede, o que dá origem ao grupo dos aluminossilicatos e os principais representantes são as argilas lamelares e os zeólitos.^{2,5} Essas substituições geram um excesso de cargas negativas na superfície, caracterizando essas estruturas como catiônicas. A Figura 5 mostra um exemplo dessas substituições em silicatos.

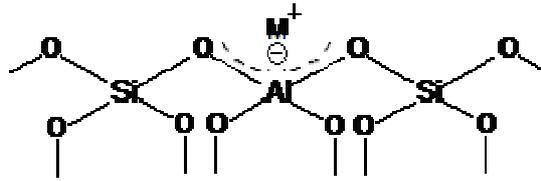


Figura 5. Substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na rede.

Para contrabalançar a menor carga do alumínio em relação ao silício, a estrutura do aluminossilicato é sempre acompanhada de outros cátions, geralmente alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, como Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução, através do conhecido processo de troca iônica. A quantidade de cátions sorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas na superfície lamelar do material é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC).⁶

Quando o silício é substituído pelo fósforo ou o alumínio por átomos de silício, ou por outros cátions de valências superiores, ocorre acúmulo de cargas positivas na rede, e o material passa a ser um trocador aniônico. Porém, essas substituições não são comuns para os sólidos lamelares, somente para peneiras moleculares,⁵ e os materiais lamelares aniônicos existentes conhecidos e mais estudados são os hidróxidos duplos, que não ocorrem à base de silício.

1.3. Propriedades gerais dos sólidos lamelares

De acordo com a estrutura dos materiais lamelares são possíveis reações que ocorrem somente nas superfícies externas do material, como na lacuna interlamelar^{1,4} e também no próprio esqueleto inorgânico que formam as camadas de silicato, caracterizando modificações isomórficas nas lamelas.⁸

A estrutura cristalina dos sólidos lamelares é, conforme já mencionado, formada por efetiva ligação intralamelar, principalmente covalentes, caracterizando a rigidez observada nas camadas; e interações fracas, do tipo van der Waals,

interlamelares, daí a flexibilidade de expansão desse espaço interlamelar, que favorecem as reações.¹

As cargas presentes na superfície das lamelas determinam a natureza dos sítios ativos disponíveis para uma reação específica. Por isso é considerada uma característica muito importante, determinando a presença de interações hidrofóbicas ou hidrofílicas.^{30,9}

A acidez superficial e a porosidade de sólidos ácidos são as propriedades físicas que mais afetam e determinam o comportamento catalítico destes materiais, em função da natureza da lamela. Os materiais pilarizados têm sido extensivamente estudados como catalisadores para diferentes tipos de reações, especialmente as catalisadas por ácido, como craqueamento, alquilação ou isomerização, e também a conversão de metanol e etanol em olefinas, que desempenham importantes funções na indústria petroquímica.³⁰

A espessura da lamela também é um fator importante, pois tem relação direta com a rigidez dos constituintes lamelares.¹ Existem determinadas reações em que é necessário considerar essa propriedade para evitar que ocorra colapso do espaço interlamelar. Por exemplo, reações de pilarização, funcionalização e mesmo intercalação, dependendo da espessura da lamela, podem modificar a condição estrutural lamelar organizada e esfoliar o material, com conseqüente desorganização da estrutura.^{30,10}

Dentro do conjunto de matrizes estudadas, algumas são naturais, mas o que se busca sempre é a melhoria das condições sintéticas, com o objetivo de se obter em laboratório materiais semelhantes aos encontrados na natureza; ou mesmo trabalhar com os produtos sintéticos, que muitas vezes podem trazer vantagens, por apresentar baixa ou nenhuma contaminação com outros elementos.

As principais e mais pesquisadas reações para os sólidos lamelares são as reações de intercalação e a modificação química de superfícies.¹¹

1.4. Silicatos lamelares hidratados

Uma outra classe de materiais lamelares, formada por um grupo de polissilicatos, cuja utilização tem despertado interesse, compreende uma série de silicatos lamelares hidratados.^{1,12}

Esses silicatos apresentam a fórmula geral $\text{Na}_2\text{O}\cdot(4-22)\text{SiO}_2\cdot(5-10)\text{H}_2\text{O}$, são formados pelos materiais makatita, kanemita, magadeíta, keniaíta e RUB-18 (também conhecido como octossilicato ou ilerita) e podem ser encontrados naturalmente em lagos de alta alcalinidade ou podem ser obtidos em laboratório através de sínteses hidrotérmicas, com exceção do RUB-18 obtido apenas sinteticamente.¹²

O RUB-18 apresenta dados estruturais de alguns derivados que foram sintetizados, como sua forma ácida, H-RUB-18, e a forma intercalada com acetona.¹⁵ A primeira síntese data de 1964, foi feita por Iler,¹³ e o material passou a ser chamado de octossilicato, de acordo com a sua composição química, que apresenta razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 8.^{13,14} Porém, esse nome não refletia nenhum aspecto estrutural do material, e então passou a ser conhecido também como ilerita, em homenagem ao autor que o sintetizou. Recentemente, com a determinação exata da estrutura cristalina e algumas mudanças na rota de síntese em 2008,¹⁵ o material passou a ser conhecido como Na-RUB-18, pois foi sintetizado na Ruhr-Universität Bochum, e este nome se tornou a tendência da literatura atual.

Destes silicatos, a makatita, a kanemita e o RUB-18 tiveram suas estruturas cristalinas resolvidas,¹⁵ conforme a Tabela 2.

Em 1967 foram descobertas a magadeíta e a keniaíta.¹⁶ As formulações propostas $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ desses compostos na forma sódica apresentam os espaçamentos basais de 1,56 e 2,00 nm, respectivamente.¹⁷ A makatita apresenta espaço basal de 0,90 nm¹⁷ e a composição de sua cela unitária permitiu a proposição de um modelo que apresenta uma fita unitária de tetraedros de silício conectados¹⁸, permitindo a suposição de modelos para os silicatos lamelares hidratados magadeíta e

keniaíta, que apresentam a estrutura cristalina mais complexa e ainda não foram determinadas. Essas estruturas propostas são apresentadas na Figura 6.

Tabela 2. Silicatos lamelares hidratados.

| Silicato | Composição da cela unitária | Dado estrutural | Ocorrência |
|-----------------------------------|--|------------------|------------|
| Makatita | $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Determinados | Natural |
| Kanemita | $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Determinados | Natural |
| Magadeíta | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Não determinados | Natural |
| Keniaíta | $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Não determinados | Natural |
| RUB-18 (ilerita ou octossilicato) | $\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ | Determinados | Sintético |

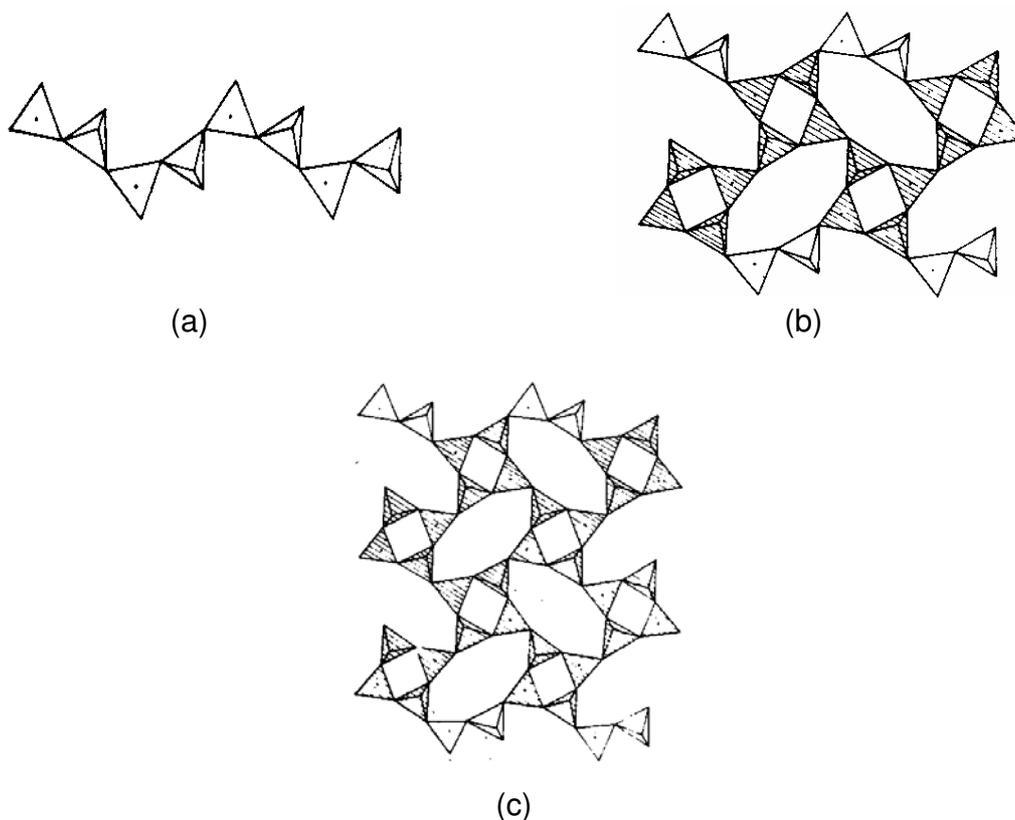


Figura 6. Estrutura proposta dos silicatos lamelares makatita (a), magadeíta (b) e keniaíta (c).

Ao contrário de autores que se utilizaram da estrutura do polissilicato hidratado makatita como base de estudo para propor modelos,¹⁸ como apresentado, há ainda outros modelos,^{16,17} porém, são suposições, reafirmando-se que, de fato, as estruturas cristalinas detalhadas dos compostos magadeíta e keniaíta ainda não foram elucidadas até o presente momento.

A magadeíta despertou grande interesse devido à intercalação de várias espécies químicas na região interlamelar, formando o correspondente composto de intercalação com diversas aplicações.^{19,20} A keniaíta e a makatita ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)¹⁷ são menos estudadas que o precedente silicato, embora posteriormente a keniaíta também foi aplicada como matriz para reações de intercalação.²⁰

As outras formas desses silicatos, como o RUB-18 e a kanemita, de composições $\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com espaçamentos basais de 1,10 e 1,03 nm, respectivamente, também foram sintetizadas e devido às propriedades de intercalação foi possível determinar a estrutura cristalina lamelar desses silicatos.^{15,17,21}

Essas estruturas possuem diferentes arranjos tetraédricos de silício, formando grupos siloxanos e silanóis, carregados negativamente cujas lamelas são separadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos (dependendo da rota de síntese) hidratados, que podem se tornar ácidos após reação de troca iônica.¹² Em cada unidade o átomo de oxigênio forma ponte com átomos de silício, sendo que a parte superficial da lamela é coberta por grupos silanóis (SiOH), os quais apresentam acidez de Brønsted superficial.²²

Do ponto de vista reacional, esses grupos silanóis presentes na superfície da lamela são sensíveis a reações de intercalação com moléculas polares e também a modificações químicas através do ancoramento de moléculas orgânicas, com os mais diversos agentes silitantes, comerciais ou sintetizados em laboratórios.^{17,19,23}

Recentemente, tem se destacado o interesse no estudo da auto-organização de moléculas em compostos com dimensões nanométricas, que podem determinar uma estrutura organizada aos materiais cristalinos sintetizados.

A motivação para o preparo de materiais em escala na ordem de nanômetros (um bilionésimo de um metro) está no surgimento de novas propriedades físicas e químicas, não observadas no mesmo material em dimensões micro ou macroscópicas. Essas propriedades surgem em função, principalmente, do tamanho pequeno (confinamento quântico) e do aumento da razão área/volume (efeitos de superfície).^{24,25}

Esses silicatos lamelares, de interesse para este trabalho, são importantes para a construção desses híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados,²⁶ que apresentam propriedades especiais e um vasto campo de aplicação, como na sorção de metais e corantes,^{27,28} na possibilidade de atuação como catalisadores²⁹ e são também convenientes matrizes para reações de pilarização.³⁰ Além disso, têm sido extensivamente utilizados como aditivos para o preparo de nanocompósitos polímero/silicatos lamelares³¹ e mais recentemente também como matrizes para a liberação controlada de fármacos.³²

Um destaque maior será dado à estrutura do silicato lamelar hidratado Na-RUB-18, por ser esse composto lamelar o mais diretamente utilizado nesse trabalho.

1.4.1. Estrutura cristalina do Na-RUB-18

A estrutura cristalina do material lamelar hidratado Na-RUB-18 foi recentemente resolvida e refinada a partir de resultados obtidos através de Difração de raios X e também utilizando as técnicas de espectroscopias de ressonância magnética nuclear no estado sólido e de infravermelho como ferramentas complementares.^{15,33}

A topologia do silicato lamelar está bem definida, ocorre com formação de anéis de oito membros de átomos de silício, assim como a coordenação do poliedro $\text{Na}(\text{O})_6$, em que o átomo de sódio interlamelar é hexacoordenado pelas moléculas de água. Detalhes da estrutura cristalina do Na-RUB-18 estão apresentados na Figura 7.

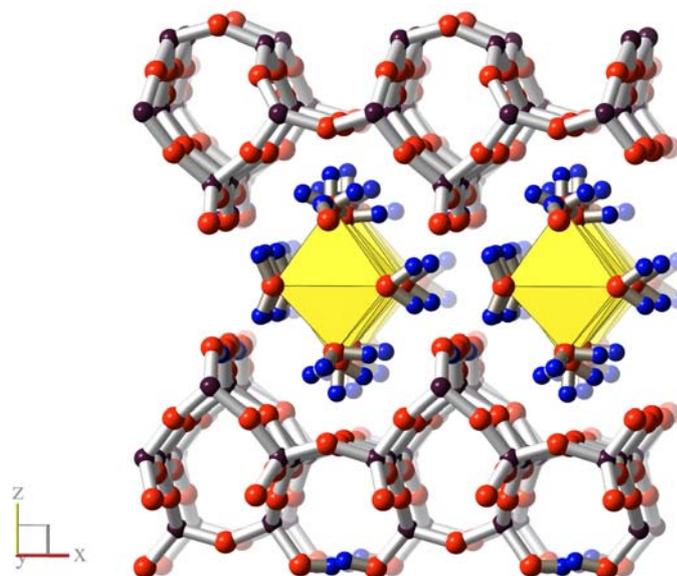


Figura 7. Estrutura cristalina e estrutura dos prótons da água de hidratação para o material lamelar Na-RUB-18. ●Si, ●O e ●H.¹⁵

A unidade estrutural da lamela do silicato consiste de quatro anéis de cinco membros de átomos de silício conectados entre si. Essa é a primeira vez que esse canal [5⁴], comum para muitos zeólitos, é observado em um silicato lamelar. O quarto átomo de silício remanescente é ligado a grupos hidroxilas, ou tem sua carga negativa compensada por cátions sódio octaedricamente coordenados, [NaO₆].¹⁵

A Figura 7 apresenta ainda a posição dos prótons da água de hidratação interlamelar.^{15,33} Como mostrado, os prótons das duas moléculas de água axiais estão ligados aos oxigênios em ponte, através dos grupos siloxanos da estrutura da lamela, enquanto os prótons das quatro moléculas de água equatoriais estão fortemente ligados, através de ligação de hidrogênio aos oxigênios do grupo silanol, presentes na superfície da lamela.³³

A superfície da lamela e a distribuição dos prótons do grupo silanol para o material Na-RUB-18 é mostrada na Figura 8.³⁴

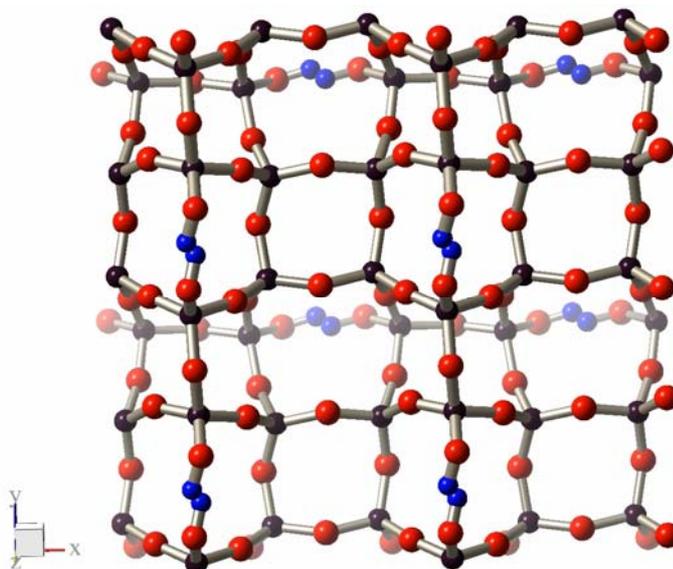


Figura 8. Superfície lamelar do Na-RUB-18. •Si, •O e •H.¹⁵

A distribuição dos prótons representa a distribuição de cargas da lamela. A forte ligação do hidrogênio terminal da lamela pode ser confirmada através de estudos de ressonância magnética nuclear do núcleo de ^1H e de difração de nêutrons. Dessa forma, esse próton está fortemente ligado à lamela e pode ser ativado somente em altas temperaturas.³⁴ Foi verificado que a temperatura determina os diferentes estágios de hidratação e mudanças estruturais relevantes para esse material.³³

O espaço interlamelar é o canal de reações para esses materiais e da mesma forma, a existência de poros nessas lamelas, como ocorre excepcionalmente para o RUB-18, também caracteriza a possibilidade de obtenção de propriedades diferenciadas para os materiais modificados derivados.³⁵

Sendo assim, o RUB-18 foi escolhido como precursor para a modificação química devido à presença dos canais $[5^4]$ nas lamelas, por apresentar a estrutura lamelar cristalina diferente em relação à dos outros membros da família, o que poderia de fato caracterizar peculiaridades interessantes aos materiais funcionalizados obtidos.

1.5. Intercalação em sólidos lamelares

A Química de intercalação teve início com o relato de Schafhautl em 1841, descrevendo a intercalação de ácido sulfúrico em grafita.³⁶ Entretanto, esse processo foi devidamente explorado somente após a década de 60 e continua sendo até hoje um campo ativo e bastante interessante para muitos pesquisadores.^{16,17,37}

A intercalação consiste na inserção reversível de espécies dentro do espaço interlamelar de uma estrutura lamelar. A espécie intercalante é denominada hóspede e o composto lamelar, hospedeiro ou matriz.

A Figura 9 mostra a existência de três diferentes maneiras de uma espécie ser acomodada no espaço livre entre as camadas de um sólido lamelar, sendo que o hóspede determina a necessidade de haver um aumento neste espaço.³⁸

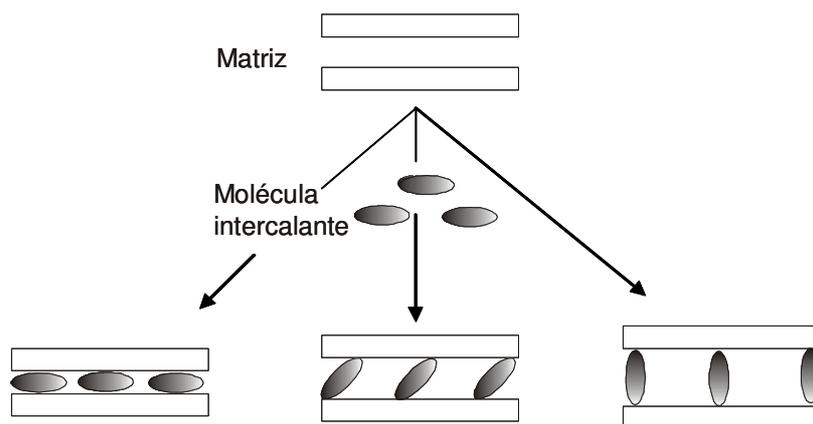


Figura 9. Representação esquemática da intercalação de uma espécie em um sólido lamelar.

No caso da molécula ficar orientada paralelamente à lamela, o que determinará o afastamento será o menor diâmetro do hóspede. No caso em que a mesma permanece em posição inclinada ou perpendicular em relação às lamelas, há necessidade de um aumento maior na distância interlamelar para que aconteça a respectiva acomodação, mostrando que a estrutura lamelar apresenta habilidade para acomodar a geometria da espécie convidada.^{1,38}

A formação de um composto de intercalação freqüentemente envolve um decréscimo na entropia, especialmente quando espécies gasosas são introduzidas em um cristal lamelar.^{1,39} O comportamento da intercalação depende de vários fatores como, por exemplo, o tamanho e o pKa da molécula convidada. A temperatura ou o uso de um solvente conveniente, muitas vezes aceleram o processo de intercalação.¹

Os materiais lamelares são capazes de intercalar pequenas moléculas polares, como os agentes espaçadores N-N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO), através de interações de ligação de hidrogênio, devido ao processo de solvatação dos grupos hidroxilas das camadas superficiais das lamelas. Também pode ocorrer troca iônica com surfatantes, como o brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) ou o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Esse artifício possibilita aumentar o seu espaço interlamelar e facilitar reações posteriores no interior da cavidade interlamelar.^{4,6,14}

A intercalação de moléculas convidadas entre as lamelas do hospedeiro tem aumentado consideravelmente por diversas razões, dentre as quais se destaca as alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas, tanto da matriz que recebe o intercalante, como do próprio composto intercalado, pois a combinação das propriedades hospedeiro/convidado forma estruturas em sistemas supramoleculares, e as características químicas e fatores geométricos definem o arranjo dos sítios ativos do hospedeiro associados à geometria do convidado, dentro das lamelas.¹

Essas propriedades permitem a obtenção de materiais que podem apresentar vantagens como: a) fase inorgânica com alta área superficial, alta estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos; b) contendo grupo orgânico, com capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas; para possíveis aplicações em vários campos, como orientar e manipular espécies intercaladas e alterar a reatividade, propriedades eletrônicas e ópticas de ambos e como materiais precursores para sorção, catálise, eletroquímica etc.¹¹

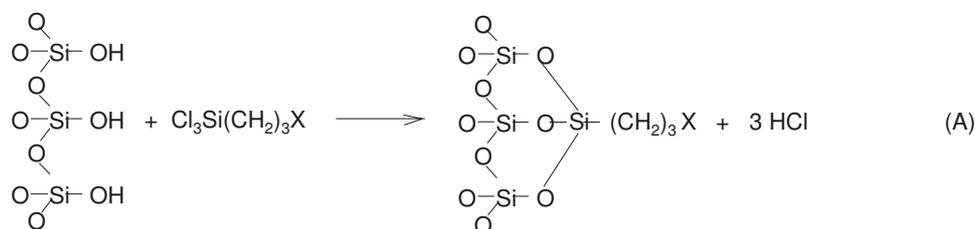
1.6. Modificação química de superfícies

Nas últimas décadas, os silicatos lamelares como montmorilonita⁴⁰ e talco⁴¹ foram aplicados como suportes para imobilização de diferentes grupos funcionais. Dentre estes, os agentes sililantes do tipo geral $(Y)_3Si(CH_2)_3X$ são amplamente usados para funcionalização, sendo que o grupo Y pode ser representado pelo cloro (Cl) ou pelo alcóxido (OR') e X uma função orgânica, como amino, tiol, ácido carboxílico etc. Esses agentes possibilitam a fixação de moléculas ligadas covalentemente em superfícies, e obtenção de materiais híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados.^{26,11}

Os diferentes grupos funcionais (X) podem fazer parte das estruturas moleculares ancoradas, contendo, por exemplo, o nitrogênio, o oxigênio, o enxofre, como centros básicos de Lewis.

Os grupos hidrolisáveis triclorossilil ou trialcóxissilil apresentam alta reatividade química com os grupos silanóis de superfície, permitindo ligação química efetiva entre as moléculas orgânicas do agente sililante e a superfície.^{4,31,42}

A Figura 10 mostra as diferentes possibilidades de reações de ancoramento dos sililantes alquiltrióxissilano e triclorossilano na superfície da sílica gel, que compreende também a superfície lamelar em estudo. O ancoramento dos agentes sililantes nas superfícies pode ocorrer basicamente de três maneiras diferentes, como está representado para o alquiltrióxissilano.



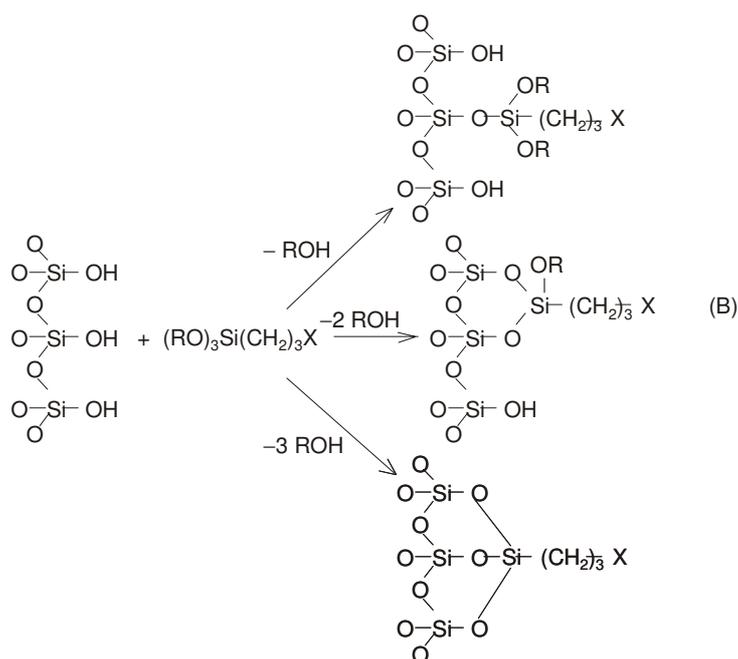


Figura 10. Esquema dos possíveis ancoramentos dos agentes sililantes triclorossilano (A) e alquiltrietoxissilano (B) em uma superfície hidroxilada.

Dessa forma, o grupo funcional X está quimicamente ligado na estrutura por uma ligação covalente $\equiv\text{Si-C}$, à qual é bastante resistente à hidrólise devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício.^{27,11} Os organossilanos são utilizados como modificadores de rede para melhorar propriedades específicas dos materiais sintetizados, como a hidrofobicidade, a reatividade e a flexibilidade na rede inorgânica. Assim é possível unir em um material as propriedades químicas da cadeia orgânica covalentemente ancorada com a rigidez, estabilidade térmica e área superficial dos constituintes inorgânicos do material precursor lamelar.^{3,4,43}

A presença dos centros básicos do organossilano ancorado facilita a interação com cátions dispersos em soluções, por exemplo, provocando a remoção dos mesmos do meio, exemplificando uma interação ácido/base de Lewis, cujo aspecto reacional é de elevado interesse para a remediação de sistemas de fluidos contaminados por espécies ambientalmente tóxicas, que é amplamente defendido pela Química Verde.^{27,11,44}

As propriedades lamelares também capacitam essas matrizes inorgânicas para a remoção de corantes dissolvidos em meio aquoso, permitindo a remediação desses compostos.²⁸

A descontaminação e o tratamento de efluentes são considerados um dos grandes problemas da sociedade moderna, por isso é de extrema importância o desenvolvimento de materiais e métodos que possam ser empregados visando esse tipo de aplicação.^{45,46}

Entre as reações viabilizadas para um material organicamente modificado, cita-se ainda a intercalação de polímeros e formação de nanocompósitos de materiais polimérico-lamelares.³¹ A intercalação de polímeros nessas superfícies modificadas com organossilanos é possível devido à natureza mais hidrofóbica (ou mais organofílica) apresentada pelo material após a organomodificação.⁴⁷

As características reacionais que ocorrem na superfície podem ser identificadas principalmente através da ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de ²⁹Si, por apresentar as diferentes vizinhanças dos átomos de silício na rede inorgânica polimérica. Os espectros de RMN de ¹³C também fornecem subsídios para essa caracterização. A presença de carbono nas amostras pode caracterizar também o sucesso da funcionalização, pois os materiais precursores são silícicos.^{11,43}

O fenômeno de modificação química de superfícies também pode ser acompanhado por um aumento na distância interplanar do material lamelar precursor, para que o silano se acomode nesse espaço, da mesma forma que ocorre com a intercalação. Essa distância pode ser calculada pela subtração do valor da distância interplanar do material funcionalizado sintetizado, da distância interplanar do composto de origem. Desta maneira, a difração de raios X é uma técnica muito importante nessas determinações, permitindo monitorar esse tipo de reação, acompanhando a variação da distância com a entrada do silano, e isso pode ser observado pelo deslocamento do pico referente ao plano das lamelas. Nesses sólidos lamelares, o primeiro pico de difração em menores valores de 2θ , se refere ao plano [001] e corresponde a essa distância interplanar. Com a funcionalização, é comum esse aumento na distância, devido ao enfraquecimento

das interações entre as lamelas, provocando com isso um deslocamento do pico mencionado e formação de novos planos de difração.^{36,48}

É importante ressaltar que várias outras técnicas permitem obter informações sobre a estrutura e ligações químicas formadas com as reações, como a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), termogravimetria (TG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TF-IV), microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), calorimetria, área superficial específica, volume de poros etc.^{11,49}

O interesse na funcionalização do RUB-18 para a síntese de materiais híbridos inorgânico-orgânicos se deve principalmente à aplicabilidade dos materiais obtidos.

1.6.1. Antecedentes no grupo de pesquisa

O estudo de modificação química de superfícies teve início em nosso grupo de pesquisa em 1984, com o Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, em sua tese de doutoramento, sobre a sorção de cátions na interface N-(2-aminoetil) (3-aminopropil) sílica.^{50,51}

Desde então, foram desenvolvidos novos materiais híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados, utilizando como precursores a sílica^{42,50} e sílica mesoporosa⁵², diversos materiais lamelares, como filossilicatos sintéticos⁵³ e talco,⁵⁴ fibras de crisotila,⁵⁵ celulose,⁵⁶ quitinas e quitosanas⁵⁷ e uma infinidade de agentes sililantes, comerciais ou sintetizados em laboratório, ancorados através de diferentes metodologias.^{4,58}

Esses materiais híbridos podem ser obtidos sob a forma de pó,^{27,28,41} filmes,⁵⁹ esferas,⁶⁰ membranas,⁶¹ e apresentam diversas aplicabilidades, como por exemplo, na sorção de moléculas polares,²⁷ corantes industriais^{28,62} e metais tóxicos em soluções,^{27,41-43,52-57} complexos suportados,⁶³ imobilização de agroquímicos,⁶⁴ fase estacionária para cromatografia líquida de alta eficiência,^{65,66}

catálise,^{67,68} e recentemente, liberação controlada de fármacos⁶⁹ e obtenção de nanocompósitos polímero-silicatos lamelares.

Dessa forma, vários resultados obtidos e estudos prévios contribuíram para a proposta da funcionalização dos silicatos lamelares hidratados, considerando a semelhança entre a superfície da sílica e os grupos silanóis que esses materiais apresentam em sua superfície lamelar.

Primeiramente, foi funcionalizada a magadeíta em 2003⁴³ e posteriormente a keniaíta em 2005.^{27,28} A magadeíta foi quimicamente modificada na forma ácida, diretamente, enquanto que a keniaíta requer prévia inserção de moléculas polares em seu espaço interlamelar para possibilitar a subsequente funcionalização de uma quantidade suficiente de moléculas ancoradas na superfície.

Os resultados obtidos nestes trabalhos mostraram que esses materiais são extremamente funcionais e, além disso, são minerais abundantes que têm despertado interesse para a indústria química, devido à possibilidade de produção de catalisadores e suportes. Foram descobertos há mais de 50 anos, no entanto, algumas estruturas cristalinas e muitas propriedades físicas e químicas permanecem desconhecidas.^{15,14}

A funcionalização desses materiais representa uma grande possibilidade para o entendimento e esclarecimento de suas propriedades químicas. Sobretudo, a funcionalização do RUB-18, proposta neste trabalho, devido à presença dos canais na lamela, e também por ser pouco explorada na literatura, principalmente utilizando como precursor a forma ácida do material. O RUB-18 apresenta a espessura da lamela maior que a da makatita e da kanemita, e portanto mais rígida, e provavelmente a modificação química não provocaria desorganização da estrutura lamelar.

O preparo de materiais totalmente cristalinos nem sempre é necessário quando o objetivo final é direcionado à modificação química de superfícies,⁴⁸ no entanto, isso pode representar a obtenção de um material não homogêneo e a aplicação para esse material deve ser avaliada.

Porém, em alguns casos, um menor grau de cristalinidade pode ser preferido, e quando nestes compostos o tamanho de partícula é menor, as

interações de van der Waals existentes entre as lamelas são mais fracas, e podem facilitar essas reações de modificação química.⁴⁸

1.7. Sorção de metais

A sorção de metais é de extrema importância em ciência e tecnologia e nos vários processos industriais como, por exemplo, separação de misturas, catálise, purificação de águas e tratamento de efluentes.⁴⁵

Processos industriais⁷⁰ como a mineração de metais, insumos agrícolas, resíduos da metalurgia, aterros sanitários, resíduos do processo de galvanoplastia e de indústrias eletrônicas, produção de tintas e pigmentos, têm despejado quantidades significativamente altas de metais na atmosfera, na água e no solo, constituindo atualmente um grande problema,^{45,46} principalmente porque muitos metais quando presentes em altas concentrações podem ser prejudiciais para os organismos presentes nos ambientes contaminados pelo excesso destes metais, afetando em muito a saúde humana.⁷⁰ Por exemplo, o cádmio em excesso provoca nefrotoxicidade, principalmente em altos níveis de exposição, assim como a exposição prolongada a esse metal pode causar problemas mutagênicos e teratogênicos.⁷¹ O excesso de chumbo pode causar anemia, danos aos rins e ao cérebro e alterações no sistema nervoso central.⁷² O excesso de cobre⁷³ provoca fraqueza, letargia, anorexia e danos ao trato gastrointestinal. Intoxicações mesmo leves por níquel⁷⁴ podem causar alergias, diarreia, febre, insônia e náuseas. Um excesso de cobalto⁷⁴ pode causar disfunção da glândula tireóide, dermatites, cardiomiopatia, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade.

Considerando a importância do desenvolvimento de metodologias de pré-concentração para a remoção e quantificação de íons metálicos de solução aquosa e também a potencial aplicação dos novos híbridos funcionalizados sintetizados, com diferentes grupos ativos, foram estudadas as propriedades de sorção para esses materiais.

O principal interesse na remoção desses íons de solução aquosa, como já descrito, se deve ao fato de que altas concentrações desses íons podem ser

extremamente prejudiciais aos ecossistemas e à saúde humana,^{45,46} determinando assim a viabilidade desse estudo.

Os metais de interesse neste trabalho foram cobre, níquel e cobalto para os materiais nitrogenados e carbonilados; e cádmio e chumbo para os materiais sulfurados, e foram obtidas isotermas de concentração em soluções aquosas. No processo de sorção ocorre interação ácido-base; teoricamente, metais de caráter mole como o chumbo e o cádmio, devem ter maior afinidade por centros básicos moles, que é o caso do enxofre. Metais como cobre, níquel e cobalto, considerados duros, apresentam mais afinidade pelo nitrogênio, que também é uma base dura.^{75,76}

A Figura 11 apresenta um modelo proposto para a sorção de metal em um silicato lamelar quimicamente modificado, mostrando também as possíveis ligações do agente sililante na superfície.

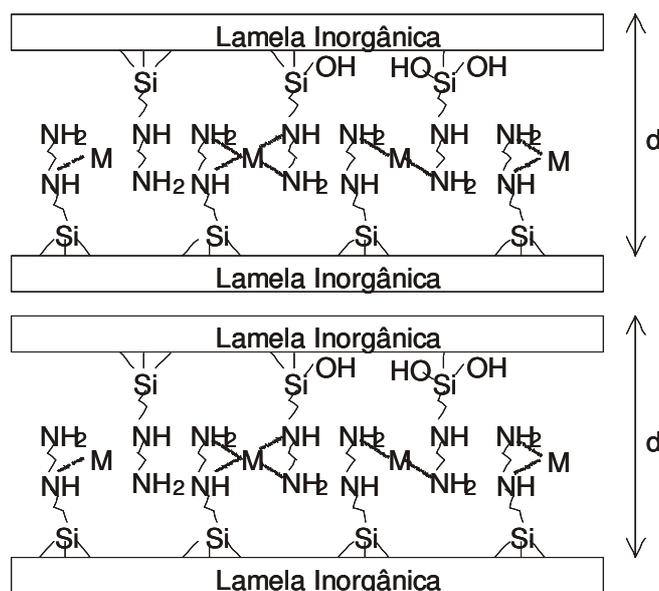


Figura 11. Estrutura proposta para a sorção de metal na região interlamelar de um silicato lamelar quimicamente modificado por agente sililante.

Os centros básicos do organossilano ancorado interagem com os cátions metálicos dispersos em soluções aquosas, através da interação ácido/base de Lewis.^{27,43}

É importante ressaltar sobre a possibilidade de ocorrer interações simultâneas por parte dos centros básicos com o metal, e a formação de diferentes coordenações, envolvendo interações monodentadas, bidentadas e tetradentadas, conforme a Figura 11. Os centros básicos derivados do oxigênio presentes na própria estrutura lamelar do material também não foram considerados. E ainda no processo de coordenação o contra-íon sempre acompanha o cátion.⁵³

O acompanhamento do processo de sorção de metais é feito através de isotermas^{27,43,77,78} e os modelos mais conhecidos e estudados são os de Langmuir, de Freundlich e de Brunauer-Emmet-Teller (BET), que é principalmente utilizado para a sorção de gases.^{53,79} Existe também o modelo de Langmuir-Freundlich,⁸⁰ derivado a partir de parâmetros obtidos aplicando a linearização através dos modelos de isotermas de Freundlich e de Langmuir.

Neste trabalho foram estudados os modelos de sorção de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich para o ajuste dos dados obtidos experimentalmente.

1.8. Microcalorimetria

Dentre as técnicas de medidas empregadas neste trabalho, um enfoque especial é dedicado à calorimetria, por possibilitar a determinação quantitativa de interações, fato que é pouco explorado na literatura. Assim, a energética envolvida nas interações ácido-base, no presente caso, entre o metal e a molécula pendente ancorada na superfície lamelar, que ocorrem na interface sólido/líquido, pode ser devidamente estudada.^{43,55}

Esta técnica permite um enfoque quantitativo da reação e através do conhecimento da espécie metálica e da sua energia de interação fornece informações sobre as propriedades dos sítios básicos interativos existentes ancorados no material. A termodinâmica do processo pode ser determinada diretamente através de três experimentos, daí a importância quantitativa dessa aplicação.⁸¹

As outras técnicas necessitam de uma série de experimentos em diferentes temperaturas para a obtenção dos mesmos parâmetros termodinâmicos, contudo, sempre considerando que estes são independentes da temperatura na faixa estudada.⁸²

A interpretação dos resultados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/líquido do sistema heterogêneo é muito complexa, uma vez que vários processos químicos e físicos contribuem para a energética dos processos envolvidos. Os resultados são obtidos em forma de isotermas de concentração, e os dados são analisados com base em um modelo modificado de Langmuir.⁸³

Além do volume de dados com o RUB-18 ser escasso na literatura, os mesmos se restringem apenas a caracterizações de aspectos estruturais e nenhum dado relacionando parâmetros termodinâmicos de interações são descritos, e a microcalorimetria é uma ferramenta muito importante para essas determinações.⁸¹

O RUB-18 quando tratado com ácido ou intercalado com surfatantes, apresenta na superfície lamelar a disposição dos grupos silanóis, que são sítios ativos para a efetivação de reações de ancoramento com agentes sililantes. Os materiais inorgânico-orgânicos obtidos através de funcionalização apresentam diferentes grupos ativos pendentos nas superfícies e têm sido sintetizados e caracterizados com o principal objetivo de obtenção de novos materiais com potencial aplicação prática em ciência e tecnologia.

Este trabalho de pesquisa visou a síntese de novos materiais lamelares funcionalizados obtidos a partir do RUB-18, para aplicação na sorção de metais e microcalorimetria.

Também serão destacadas suas caracterizações, através de várias técnicas, todo o processo de modificação química da superfície lamelar, no sentido de propiciar condições para o entendimento dos sistemas e consequente aplicação na sorção de metais em soluções aquosas e determinações microcalorimétricas para obtenção das grandezas termodinâmicas das interações cátion-centros básicos.

Capítulo 2

Objetivos, procedimento experimental e técnicas de caracterização

2.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de novos híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados a partir de derivados do material lamelar RUB-18, para aplicação na sorção de metais em soluções aquosas e microcalorimetria.

2.2. Procedimento experimental

2.2.1. Reagentes e solventes

A Tabela 3 resume as características dos reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Tabela 3. Características dos reagentes e solventes utilizados.

| Reagente | Fórmula | Precedência | Concentração |
|-------------------------------|--|-------------|--------------|
| Acetona | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ | Synth | 99,5% |
| Ácido clorídrico | HCl | Nuclear | >37% |
| Álcool etílico | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Synth | 99,5% |
| 3-aminopropil-trietoxissilano | $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-$ $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | Aldrich | >98% |

| Reagente | Fórmula | Precedência | Concentração |
|--|---|-------------|--------------|
| Brometo de cetiltrimetilamônio | $C_{19}H_{42}NBr$ | Aldrich | 98% |
| Brometo de potássio | KBr | Aldrich | 99,95% |
| 3-cianopropil triclrossilano | $Cl_3Si(CH_2)_3CN$ | Fluka | >98% |
| Cloreto de sódio | NaCl | Synth | 98% |
| N,N-Dimetilformamida | C_3H_7NO | Synth | 99,5% |
| Hidróxido de sódio | NaOH | Nuclear | >95% |
| 3-mercaptopropil-trimetoxissilano | $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ | Aldrich | >98% |
| Nitrato de cádmio | $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | Vetec | 99% |
| Nitrato de chumbo | $Pb(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | Vetec | 99% |
| Nitrato de cobalto | $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Vetec | 98% |
| Nitrato de cobre | $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | Vetec | 99% |
| Nitrato de níquel | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Vetec | 97% |
| Sílica gel | SiO_2 | Aldrich | 97% |
| Tolueno | $C_6H_5CH_3$ | Sinth | 99,5% |
| N-3-trimetoxissililpropildietilenotriamina | $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ | Aldrich | >98% |
| N-3-trimetoxissililpropiletlenodiamina | $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ | Aldrich | >98% |
| 3-trimetoxissililpropiluréia | $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCONH_2$ | Aldrich | >97% |
| Xileno | $C_6H_4(CH_3)_2$ | Sinth | 98,5% |

De um modo geral, por se tratar de reagentes de alta pureza, os mesmos foram utilizados sem prévia purificação. Os agentes sililantes comerciais foram manipulados sob atmosfera inerte para evitar a hidrólise dos grupos alcóxidos. A

solução de ácido clorídrico foi preparada através de diluição do ácido concentrado. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água desionizada.

2.2.2. Síntese do Na-RUB-18

O silicato lamelar hidratado Na-RUB-18 foi sintetizado através de tratamento hidrotérmico já descrito na literatura.⁸⁴ Assim, em uma autoclave de Teflon[®], inserida em um recipiente de aço inoxidável, foi adicionada uma suspensão contendo 25,0 g de sílica gel amorfa e 53,0 cm³ de uma solução 3,92 mol dm⁻³ de hidróxido de sódio, obtendo-se um gel de composição 1,0:0,5:7,0 para SiO₂:NaOH:H₂O. A autoclave foi então colocada em uma estufa a 378 K durante 9 dias.

Em uma segunda etapa, o produto da reação foi separado por filtração e lavado com água desionizada para remover o excesso de hidróxido de sódio, até que o líquido filtrado apresentasse pH 7,0. Em seguida o produto foi seco em estufa a 323K durante 24 h.

2.2.3. Síntese do H-RUB-18

A protonação do material foi realizada através do tratamento de 5,0 g da forma sódica com 500 cm³ de uma solução de ácido clorídrico 0,20 mol dm⁻³. A solução foi agitada por 6 h em temperatura ambiente. A forma ácida foi separada por filtração, lavada com água desionizada até atingir pH 7,0 para remover o excesso de íons cloreto e seca em estufa a 323 K por 24 h.⁸⁴

2.2.4. Síntese do CTA-RUB-18

Para a síntese da forma intercalada com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), uma amostra de 5,0 g de Na-RUB-18 foi dispersa em 500 cm³ de uma solução aquosa 0,10 mol dm⁻³ de CTAB, a mistura foi agitada em temperatura

ambiente por 3 dias e o sólido foi separado por centrifugação. Esse procedimento foi repetido por três vezes até completa reação, sendo bem indicativo o acompanhamento por difração de raios X. O produto final foi lavado com etanol, isolado e seco em estufa a 323 K por 24 h.⁸⁵

2.2.5. Funcionalização

A funcionalização dos materiais foi feita através de dois procedimentos distintos:

a) Método heterogêneo

A modificação da superfície foi realizada empregando-se os seis agentes sililantes de interesse e os dois precursores previamente sintetizados, H-RUB-18 e CTA-RUB-18, sendo que, partindo-se do H-RUB-18, o material foi previamente seco em linha de vácuo a 343 K por 8 h antes de prosseguir a reação, para remoção de moléculas de água fisissorvidas na superfície. O procedimento está baseado no mesmo processo para a modificação de filossilicatos,^{4,43,86} em que o agente sililante é ancorado no material após a síntese, conforme mostra o esquema da Figura 12.

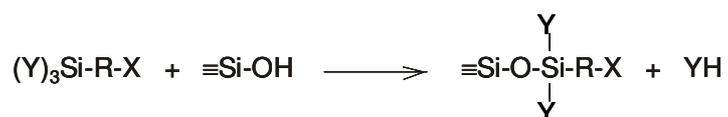


Figura 12. Obtenção das superfícies modificadas pelo método heterogêneo.

A relação material de partida/agente sililante foi determinada através da termogravimetria^{87,88} em função do número de grupos silanóis presentes na superfície. Considerando que o RUB-18 possui aproximadamente 3,85 mmol g⁻¹ de grupos silanóis disponíveis para reação, foi empregada a relação 1:1 grupos silanóis/agente sililante em cada modificação.

Primeiramente, o procedimento foi realizado utilizando-se o material H-RUB-18 como precursor, transferindo-se 1,0 g para um balão de três bocas contendo N,N-dimetilformamida (DMF), em seguida adicionou-se 1,0 cm³ do agente sililante e a mistura permaneceu sob refluxo por cinco dias em atmosfera de nitrogênio a 373 K. O sólido obtido foi filtrado, lavado com etanol para remover o excesso de silano, seguido de lavagem em sistema Soxhlet com álcool etílico por 2 dias. Os materiais obtidos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18, com DMF como solvente, pelo método heterogêneo.

| Silano | Sigla | Material obtido |
|----------------------------------|--------------|------------------------|
| 3-aminopropiltrióxissilano | N | H-RUB-Nd |
| 3-trimetoxissililpropiluréia | U | H-RUB-Ud |
| 3-mercaptopropiltrimetoxissilano | S | H-RUB-Sd |

Posteriormente, o procedimento foi realizado utilizando tolueno ou xileno como solventes. A mistura permaneceu sob refluxo controlando cuidadosamente a temperatura a 343 K nas duas etapas da reação, uma vez que a hidratação e re-hidratação do material é mantida até essa temperatura, como será mostrado posteriormente neste trabalho.³³ Partindo-se da forma ácida (H-RUB-18), o procedimento foi repetido para imobilização de uma quantidade maior de grupos ativos na superfície. O sólido obtido foi igualmente filtrado, lavado com etanol na primeira reação e com acetona na segunda reação, para remover o excesso de agente sililante, seco em estufa a 323 K por 12 h e em linha de vácuo a 343 K por 8 h.

A Tabela 5 resume detalhes das sínteses e os materiais obtidos utilizando-se o material H-RUB-18 como precursor.

Tabela 5. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18 pelo método heterogêneo.

| Silano | Sigla | Material obtido |
|--|-------|-----------------|
| 3-cianopropiltriclorossilano | CN | H-RUB-CN |
| 3-aminopropiltriétoxissilano | N | H-RUB-N |
| N-3-trimétoxissililpropilétilenodiamina | 2N | H-RUB-2N |
| N-3-trimétoxissililpropildietilenotriamina | 3N | H-RUB-3N |
| 3-trimétoxissililpropiluréia | U | H-RUB-U |
| 3-mercaptopropiltrimétoxissilano | S | H-RUB-S |

Partindo-se do CTA-RUB-18, o mesmo procedimento foi realizado, também para 1,0 g de material, utilizando o tolueno como solvente, apenas uma etapa e por menos tempo, ou seja, 4 dias. O produto final funcionalizado foi igualmente isolado, porém, não foi possível remover o CTA⁺ após o tratamento em Sistema Soxhlet, além do que esse tratamento poderia esfoliar o material. Então, diretamente, após a reação de síntese, os materiais foram lavados com uma mistura 1:1 etanol/HCl 0,10 mol dm⁻³ e também foi realizada troca iônica com solução de NaCl 0,10 mol dm⁻³, por duas vezes, quando necessário, para a remoção do CTA⁺. A Tabela 6 resume os materiais sintetizados a partir do CTA-RUB-18 pelo método heterogêneo.

Tabela 6. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do CTA-RUB-18.

| Silano | Sigla | Material obtido |
|--|-------|-----------------|
| 3-cianopropiltriclorossilano | CN | C-RUB-CN |
| 3-aminopropiltriétoxissilano | N | C-RUB-N |
| N-3-trimétoxissililpropilétilenodiamina | 2N | C-RUB-2N |
| N-3-trimétoxissililpropildietilenotriamina | 3N | C-RUB-3N |
| 3-trimétoxissililpropiluréia | U | C-RUB-U |
| 3-mercaptopropiltrimétoxissilano | S | C-RUB-S |

b) Evaporação do solvente

Este método utiliza uma quantidade estequiométrica de agente sililante para o ancoramento, ou seja, 0,30 cm³ de agente sililante para funcionalizar 1,0 g de material. O sistema permanece sob agitação e após 3 dias de reação partindo do CTA-RUB-18, e 5 dias partindo do H-RUB-18, evapora-se o solvente em rotaevaporador.⁸⁹ O produto da reação foi igualmente isolado, conforme descrito anteriormente para os materiais obtidos a partir do H-RUB-18 e do CTA-RUB-18, respectivamente.

A Tabela 7 descreve os materiais obtidos a partir desse método.

Tabela 7. Agentes sililantes utilizados e materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18 e do CTA-RUB-18 pelo método de evaporação do solvente.

| Material de partida | Silano | Sigla | Material obtido |
|----------------------------|----------------------------------|--------------|------------------------|
| H-RUB-18 | 3-cianopropiltriclorossilano | CN | H-RUB-CNr |
| H-RUB-18 | 3-mercaptopropiltrimetoxissilano | S | H-RUB-Sr |
| CTA-RUB-18 | 3-cianopropiltriclorossilano | CN | C-RUB-CNr |
| CTA-RUB-18 | 3-mercaptopropiltrimetoxissilano | S | C-RUB-Sr |

2.2.6. Sorção de metais

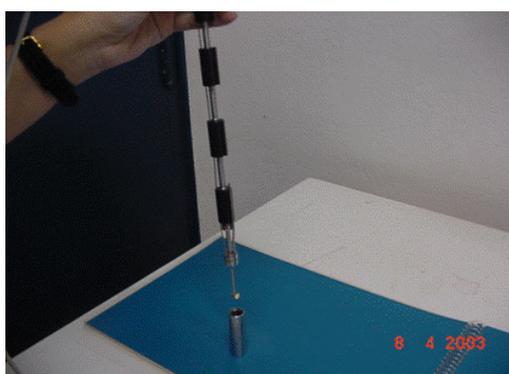
As isotermas de sorção de cobre, níquel, cobalto, cádmio e chumbo em meio aquoso foram obtidas pelo método de batelada^{27,41,57} a partir de agitação orbital contínua de aproximadamente 20 mg dos sólidos suspensos em 25,0 cm³ de soluções de concentrações crescentes dos cátions, variando na faixa de 0,70 a 15,0 mmol dm⁻³ à temperatura constante de 298 ± 1 K, por 24 h. Em seguida, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de metal remanescente determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES). A diferença entre a quantidade de

metal adicionada e a remanescente na solução encontra-se sorvida na superfície do sorvente.^{27,57} As isotermas obtidas no laboratório foram ajustadas aos modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich.

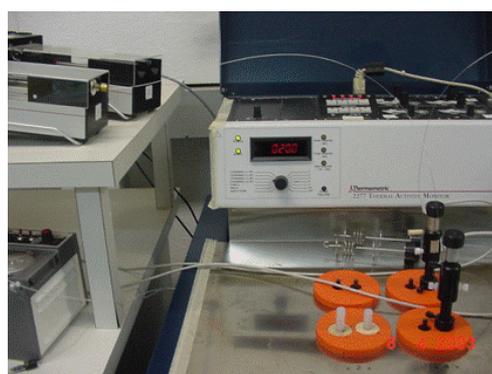
2.2.7. Microcalorimetria

Para a titulação calorimétrica, a amostra foi inserida no calorímetro através de uma torre de titulação à temperatura de $298,15 \pm 0,20$ K, sob um banho termostatizado. Para cada titulação, 20 mg da amostra foi suspensa em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada em um vaso de aço inoxidável sob agitação contínua. Após atingir o equilíbrio térmico, alíquotas de $20 \mu\text{L}$ da solução $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de cátion metálico foram adicionadas através de uma cânula de ouro conectada a uma microsseringa ligada à torre de titulação. Para cada adição de solução, o efeito térmico da titulação ($\sum_{\text{tit}}Q$) foi obtido até atingir a saturação, o que é indicado por um efeito térmico constante. O mesmo procedimento foi realizado para monitorar o efeito térmico da diluição da solução do cátion em água ($\sum_{\text{dil}}Q$), desta vez sem a presença do sólido no vaso calorimétrico. A última operação consiste na adição de água à suspensão aquosa contendo o sólido, que é o efeito térmico de hidratação ($\sum_{\text{hid}}Q$), e resulta em efeitos nulos.^{41,43,55}

A Figura 13 mostra o equipamento utilizado nas medidas calorimétricas.



(a)



(b)

Figura 13. Fotos do equipamento, em destaque (a) vaso sendo conectado à haste e canal (b) do calorímetro.

2.3. Técnicas de caracterização

2.3.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é sem dúvida importante para a caracterização dos materiais lamelares, possibilitando determinar as posições relativas dos átomos existentes na rede cristalina de um sólido, e assim determinar a cristalinidade, a estrutura e a distância interplanar do material. É possível acompanhar também a variação da distância basal, determinada pelo plano de difração [001], quando o material sofre alguma reação, de troca iônica, intercalação ou modificação química, por exemplo, como de interesse neste trabalho.¹¹

A difração de raios X a partir dos planos de um cristal é uma radiação monocromática e a relação entre o comprimento de onda da radiação incidente (λ de 1,54 Å), o ângulo incidente referente a reflexão de cada plano de difração (ângulo de Bragg), θ , e a distância d , entre cada série de planos de átomos do retículo, é dada pela equação de Bragg:⁹⁰

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

n é um número inteiro que determina a ordem de difração.

Para a obtenção dos difratogramas de raios X dos sólidos foi utilizado um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD 7000, na faixa de $2\theta = 1,4$ a 50° , com radiação $\text{CuK}\alpha$ correspondente a 1,54 Å.

Desta forma, foi possível obter os valores para a distância basal, para todos os materiais sintetizados, calculados através do primeiro pico do difratograma, referente ao plano de difração [001].

A difração de raios X em temperatura variável foi obtida em um difratômetro Philips PW1830 usando radiação $\text{CuK}\alpha$.

2.3.2. Análise elementar

A análise elementar é uma técnica importante para se conseguir informação a respeito da imobilização em superfícies. Através desta técnica é possível quantificar os grupos imobilizados no suporte inorgânico com o resultado do percentual dos elementos, carbono, hidrogênio e nitrogênio, determinando dessa forma, o grau de funcionalização do material.^{27,11,43}

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

2.3.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido

A ressonância magnética nuclear é uma técnica muito utilizada para a caracterização estrutural dos materiais lamelares, pois indica o ambiente químico para cada tipo de interação dos átomos no composto. Assim, é possível verificar a presença das estruturas orgânicas no material e observar o deslocamento dos sinais após a reação e modificação da superfície lamelar, e também identificar as diferentes vizinhanças dos átomos de silício nas amostras.¹¹

A abundância do núcleo de ^{29}Si é baixa (4,7 %) em relação ao núcleo de ^1H , por exemplo (100 %), e isso faz com que seja necessário um tempo de análise maior para os silicatos para que se obtenha um espectro com razão sinal-ruído aceitável.⁹¹

A complexidade das estruturas lamelares faz com que o tempo necessário para que o núcleo retorne do estado excitado seja muito grande, muitas vezes até 30-60 s, antes que outro pulso seja dado para excitação do núcleo novamente. Uma técnica utilizada para diminuir o tempo de análise é a polarização cruzada (CP).^{91,92}

Nesta técnica a polarização de um núcleo mais abundante, ^1H por exemplo, é transferida ao núcleo de menor abundância, aumentando o sinal relativo no

espectro. Porém, esta técnica não é quantitativa porque os sinais que sofrem alteração são aqueles em que existem prótons na primeira esfera de coordenação, e esta mudança será maior quanto mais prótons existirem próximos ao núcleo abundante. Esta técnica é usada para avaliar a presença ou não de sinais de ^{29}Si com hidroxilas vizinhas.^{91,92} Diferente da técnica HPDEC (High-Power Decoupling), em que é possível integrar os sinais, obtendo assim o número de sítios presentes e a relação entre eles.⁹²

Os espectros de RMN no estado sólido, com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) foram obtidos em um equipamento AC300/P Bruker, 121 MHz, operando em 79,4 MHz com frequência de rotação de 10 KHz, tempo de aquisição de 0,066 s e tempo de contato de 0,005 s para o núcleo de ^{29}Si e operando em 100,6 MHz com frequência de rotação de 10 KHz, tempo de aquisição de 0,08 s e tempo de contato de 0,003 s para o núcleo de ^{13}C . Para a amostra H-RUB-3N foi obtido o espectro de ^{13}C HPDEC. Os deslocamentos químicos (ppm) foram relacionados ao tetrametilsilano (TMS).

2.3.4. Espectroscopia vibracional

Esta técnica é muito importante para a avaliação qualitativa do material, uma vez que a estrutura inorgânica lamelar exhibe características que propiciam o acompanhamento vibracional através do aparecimento de bandas típicas. Por exemplo, na região interlamelar ocorre a interação das espécies convidadas com os sítios ativos presentes na superfície do sólido, sendo possível acompanhar por infravermelho esses efeitos que afetam a estrutura original.¹¹

Quando o composto cristalino lamelar sofre modificação devido à troca iônica, intercalação ou organofuncionalização, a integridade estrutural das lamelas é essencialmente mantida durante o processo e pode-se observar as vibrações características das moléculas orgânicas modificantes no material.^{27,43}

Para o estudo espectroscópico do material Na-RUB-18, as amostras sólidas foram prensadas em forma de pastilhas autosuportadas, com uma densidade média de $2,5 \text{ mg cm}^{-2}$, e então colocadas em uma cela equipada com janelas de

KBr, e conectada a uma linha de vácuo convencional (pressão residual: $1,0 \times 10^{-6}$ Torr; 1 Torr = 133,33 Pa) permitindo todo tipo de tratamento térmico e experimentos de sorção–desorção realizados in situ. O instrumento usado foi um espectrômetro Nicolet 5700, com resolução de 4 cm^{-1} .

Também foi usado um espectrômetro Bruker Equinox 55 (resolução de 4 cm^{-1}), e as pastilhas autosuportadas ($2,5 \text{ mg cm}^{-2}$) das amostras foram colocadas no instrumento com janelas de KBr conectada em uma linha de vácuo (pressão residual: $1,0 \times 10^{-4}$ Torr). Todos os gases empregados nos experimentos de sorção–desorção eram de alta pureza.

Os espectros foram normalizados considerando a massa e a área das respectivas pastilhas obtidas. Dessa forma, é possível comparar os resultados observados entre as amostras. Como resultado da normalização, os valores de absorvância foram reportados em unidade arbitrária (u.a.).

Para os materiais funcionalizados, os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro FTIR, Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier e resolução de 4 cm^{-1} , pelo método de pastilhas dispersas na matriz KBr (0,50 % m/m), obtidas a uma pressão de 5 t cm^{-2} , com 32 varreduras na região $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.5. Termogravimetria

Conforme recomendações da ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), análise térmica é um grupo de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, em uma específica atmosfera, é programada. O programa deve envolver aquecimento ou resfriamento em uma taxa fixa de variação de temperatura.⁸¹

Mais especificamente, pode-se definir a termogravimetria (TG) como uma técnica em que a massa da amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto é programada a temperatura da amostra, numa específica atmosfera.⁸¹

A derivada termogravimétrica (DTG) é um tratamento matemático que determina a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou temperatura.⁸¹ Desta forma, é possível determinar e avaliar a estabilidade térmica dos materiais em relação a um aquecimento contínuo e controlado.¹¹

As curvas termogravimétricas foram obtidas em termobalança da TA instruments 5100, modelo TGA 2050, com razão de aquecimento de $0,17 \text{ K s}^{-1}$, sob fluxo de $30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de nitrogênio, variando na faixa de temperatura ambiente até 1223 K, com massa de aproximadamente 10 mg do sólido.

2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para análises microestruturais de sólidos através de imagens representativas e de fácil interpretação. As micrografias mostram a morfologia dos materiais, a forma das partículas formadas e até uma estimativa do tamanho médio que apresentam.³⁰

Para a MEV foi utilizado um microscópio Jeol JSM-6360 LV, as amostras foram dispersas em acetona, colocadas sobre um suporte de ouro e metalizadas com uma camada fina de ouro por 400 s.

2.3.7. Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado

As concentrações de metal utilizadas nos experimentos de sorção foram determinadas através de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado induzido (ICP-OES), em um aparelho Perkin-Elmer 3000 DV. As amostras foram diluídas em duplicatas para obtenção das medidas.

2.3.8. Titulações microcalorimétricas

Os efeitos térmicos, devido à interação dos metais com os materiais funcionalizados, foram acompanhados através da titulação calorimétrica utilizando-se um microcalorímetro isotérmico,⁹³ modelo LKB 2277, conforme ilustração na Figura 13.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1. Na-RUB-18

Os difratogramas de raios X em temperatura crescente do Na-RUB-18 são apresentados na Figura 14.

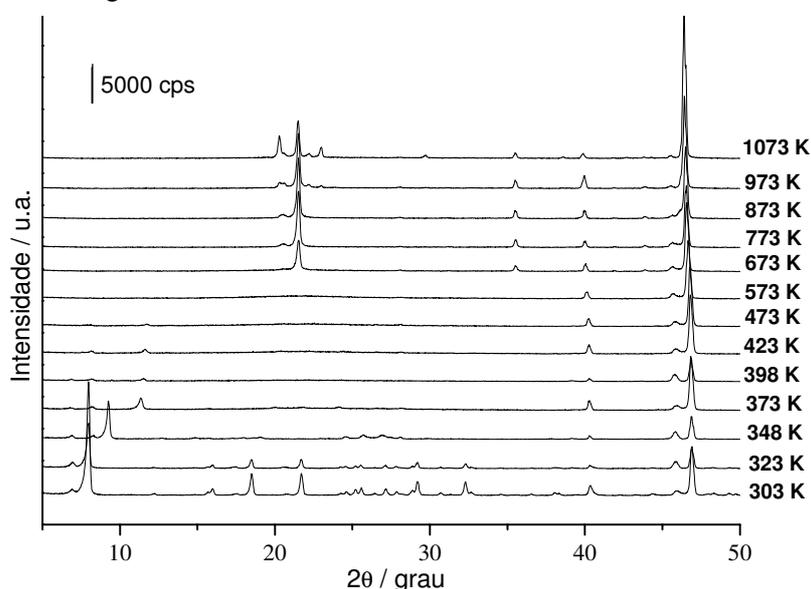


Figura 14. Difração de raios X em temperatura variável do Na-RUB-18.

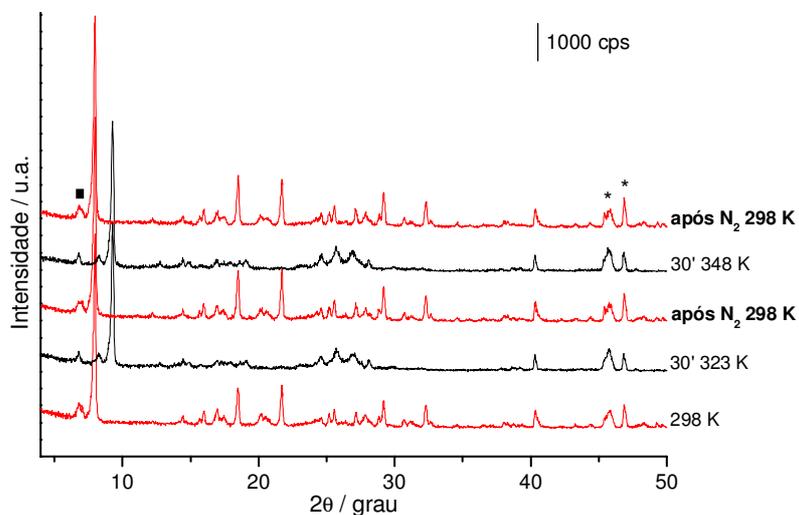
O difratograma de raios X do material sintetizado é caracterizado por reflexões típicas do referido composto, de acordo com a literatura.³⁴ O Na-RUB-18 apresenta estrutura lamelar, como mostram os picos em 2θ 8,1° (1,09 nm) e 16,1° (0,55 nm), correlacionados aos planos de difração [001] e [002], respectivamente. Os picos de 2θ 23 a 30° (3,86 a 2,97 nm) indicam a natureza cristalina da lamela. O tratamento térmico da amostra a 323 K não altera a estrutura significativamente, enquanto o aquecimento a 348 K provoca decréscimo da distância interlamelar de 1,09 para 0,95 nm, através do deslocamento do primeiro pico de difração, de 8,1

para $9,2^\circ 2\theta$. Aquecimento a 348 K provoca perda da água de hidratação e aproximação entre as lamelas, a distância interlamelar assume o valor de 0,77 nm ($11,38^\circ 2\theta$). Acima de 373 K ocorre colapso da estrutura. Com o aumento da temperatura há um decréscimo de intensidade dos picos em geral, aumento da intensidade do pico em $21,7^\circ$; desaparecimento dos picos no intervalo de $15,9$ a $32,4^\circ 2\theta$. A partir de 773 K há formação de γ -tridimita³⁴ (pico em $20,38^\circ 2\theta$). A Tabela 8 mostra os dados obtidos a partir da DRX, que está de acordo com resultados obtidos anteriormente.⁹⁴

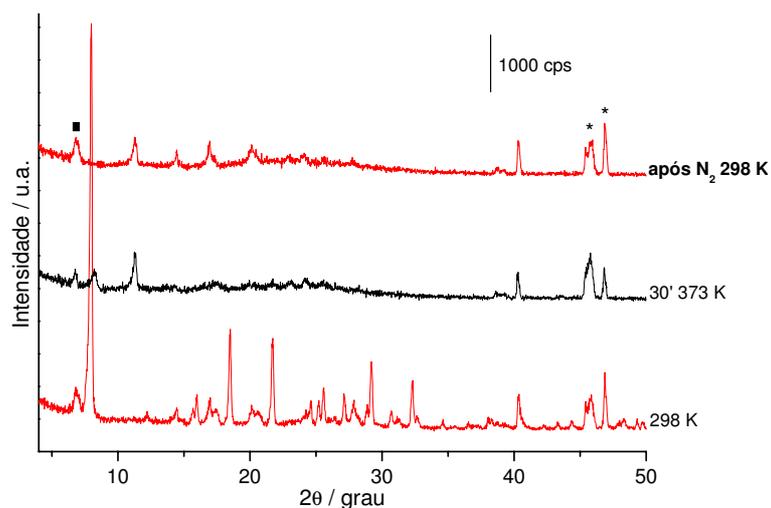
Tabela 8. Valores para a distância basal calculados e observados a partir da DRX do material Na-RUB-18.

| hkl | d_{calc}/ nm | d_{obs}/ nm |
|------------|-----------------------------|----------------------------|
| 001 | 1,11 | 1,09 |
| 100 | 0,73 | |
| 101 | 0,57 | |
| 002 | 0,55 | 0,55 |
| 012 | 0,51 | |
| 102 | 0,48 | 0,48 |
| 130 | 0,37 | |
| 201 | 0,36 | |
| 103 | 0,35 | 0,35 |
| 210 | 0,34 | 0,34 |
| 202 | 0,32 | 0,32 |
| 023 | 0,32 | 0,32 |
| 103 | 0,31 | 0,31 |
| 041 | 0,30 | 0,30 |
| 140 | 0,29 | |
| 004 | 0,28 | 0,28 |
| 232 | 0,26 | |
| 104 | 0,25 | |

Estudos relacionados aos diferentes estágios de hidratação observados para o material são apresentados nas Figuras 15 A e B.



(A)



(B)

Figura 15. Ciclos de hidratação e re-hidratação do Na-RUB-18 a 323 K e 348 K (A) e 373 K (B). Reflexões típicas do suporte de Pt/Rh (*). Fase impura desconhecida (■).

Conforme mostrado anteriormente na Figura 14, as temperaturas de 348 e 373 K caracterizam diferentes estágios de hidratação e mudanças estruturais relevantes ao material. Esse processo de hidratação e re-hidratação é reversível a

348 K, como pode ser acompanhado através dos ciclos, na Figura 15. Posterior re-hidratação após 373 K não recupera a estrutura original imediatamente, como ocorre em 348 K. Os difratogramas obtidos a 348 K não são suficientemente resolvidos para permitir completa caracterização estrutural da nova estrutura formada após aquecimento.

A termogravimetria foi feita com o objetivo de determinar a quantidade de moléculas de água de hidratação interlamelar perdidas durante o processo de desidratação, que ocorre com o aumento da temperatura. A amostra permaneceu sob fluxo de nitrogênio por 30 min para remover o excesso de água sorvida na superfície externa do Na-RUB-18, antes de se obter a curva. A curva termogravimétrica e a respectiva derivada estão apresentadas na Figura 16.

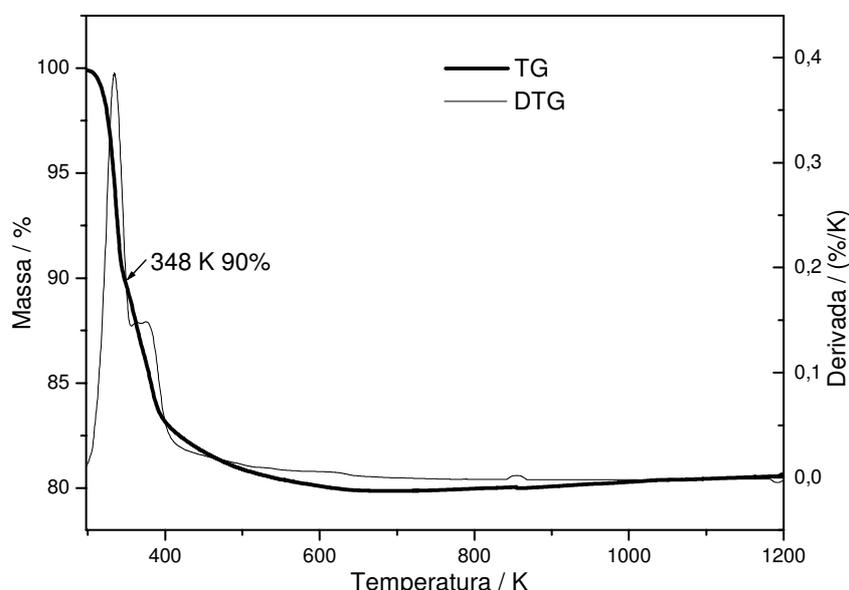


Figura 16. Curva termogravimétrica e derivada do Na-RUB-18.

De acordo com a termogravimetria, o Na-RUB-18 apresenta uma perda de massa aparentemente constante. Porém, através da curva derivada são notados três principais estágios. O primeiro ocorre entre 313 e 348 K, com o máximo em 338 K, o segundo entre 348 e 393 K, e o menos pronunciado, na região de 393 a 573 K. As moléculas de água são quase completamente removidas com aquecimento a 373 K, como será também mostrado pelos espectros na região do infravermelho. A quantidade total de moléculas de água (considerando a água de

hidratação interlamelar e a água resultante da condensação de silanóis) perdida em 573 K é de 20 %, referente a uma razão H_2O/Na igual a 4 seguindo a estequiometria do Na-RUB-18 hidratado ($Na_8Si_{32}O_{64}(OH)_8 \cdot 32H_2O$).⁹⁵ A perda de massa em 348 K é de 10 %, ou seja, nesse estágio cada sódio perde duas moléculas de água e a amostra está parcialmente desidratada. Conforme a estrutura proposta do sódio solvatado por seis moléculas de água,³⁴ provavelmente as moléculas de água axiais, que não estão compartilhadas por íons sódio adjacentes e formam ligações mais fracas com os átomos de oxigênio da estrutura da lamela do silicato, são perdidas neste estágio.

Essa desorção seletiva de moléculas de água axiais também foi visualizada através de experimentos de 1H MAS-RMN de amostras hidratadas e parcialmente hidratadas de Na-RUB-18,⁹⁵ e pode ser melhor descrita por modelos teóricos otimizados computacionalmente.³³

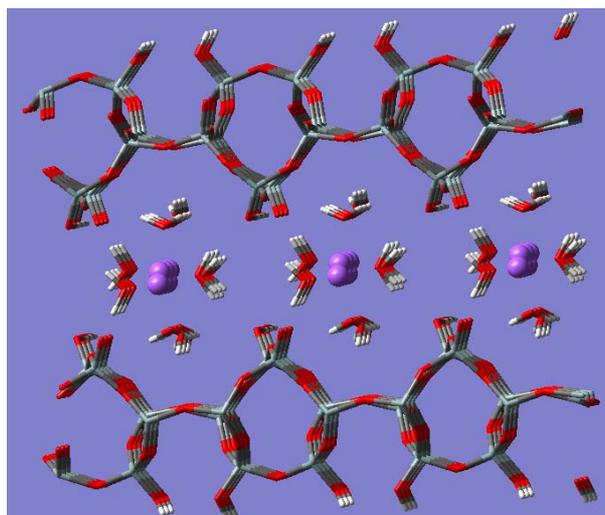
Como se nota, ocorre uma perda de mais 6 % em massa em 393 K, como resultado da perda das moléculas de água remanescentes ou da condensação dos silanóis estruturais, que começam a colapsar a partir de 373 K, de acordo com a DRX. Observa-se que o fenômeno de condensação se completa em 853 K.

Esses resultados mostraram que a temperatura de 348 K provoca uma profunda modificação estrutural no material (transformação de fase) devido à perda das duas moléculas de água axiais por íon sódio e o arranjo resultante é ainda cristalino, porém, mais desordenado do que a estrutura de origem.

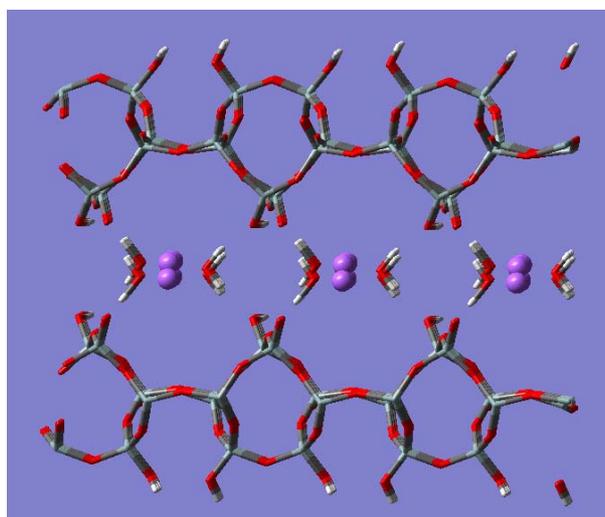
Como consequência da desidratação, as lamelas do silicato se aproximam, gerando movimentação dos íons sódio para restaurar sua esfera de coordenação, diminuindo a distância interlamelar. A migração de cátions em estruturais zeolíticas também depende do grau de hidratação do sólido.⁹⁶

Os modelos otimizados descritos para as estruturas obtidas estão apresentados na Figura 17.

Os modelos teóricos das estruturas do Na-RUB-18 hidratado ($4 H_2O/Na^+$) e parcialmente desidratado ($2 H_2O/Na^+$) foram otimizados com os programas semiempírico MSINDO e ab initio CRYSTAL06.



(A)



(B)

Figura 17. Estrutura do Na-RUB-18 hidratado em temperatura ambiente (A) e parcialmente hidratado (B) quando perde as duas moléculas de água axiais em 348 K. ●Si, ●O, oH e ●Na.

Os espectros de infravermelho em temperatura variável, correspondentes aos diferentes estados de hidratação do material, estão na Figura 18.

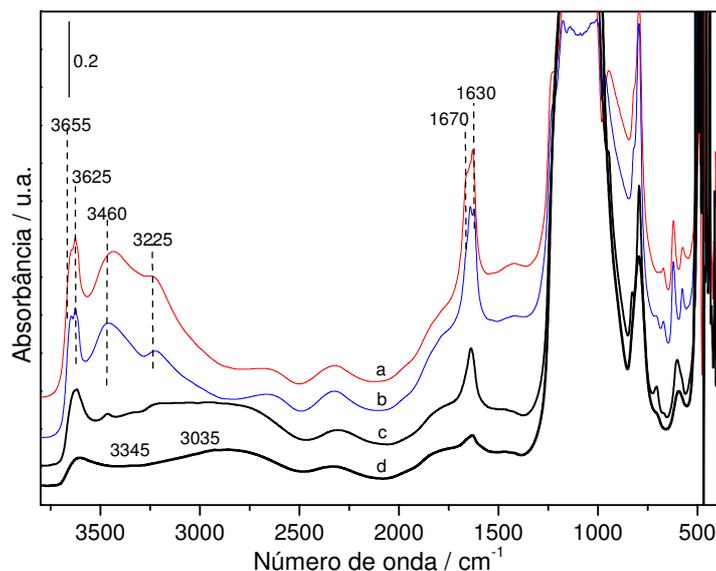


Figura 18. Espectros na região do infravermelho em temperatura variável do Na-RUB-18 coletados sob fluxo de N_2 a temperatura ambiente (a) e após aquecimento a 323 K (b), 348 K (c) e 373 K (d). Pastilha autosuportada.

Os espectros apresentam bandas de absorção no intervalo de 3800 a 3000 cm^{-1} , sugerindo diferentes sítios de interação das moléculas de água com os íons sódio, como já mostrado pela termogravimetria. Nestes espectros é possível distinguir três tipos de água: formando ligações de hidrogênio fraca, média e forte com os átomos de oxigênio presentes nas lamelas do silicato.

As absorções em 3655 e 3625 cm^{-1} podem ser associadas com modos de estiramento assimétrico (ν_1) e simétrico (ν_2), respectivamente, de moléculas de água fracamente ligadas ao íon sódio e aos átomos de oxigênio da estrutura: a correspondente deformação (δ) aparece em 1630 cm^{-1} . Moléculas de água formando ligações de hidrogênio com os grupos silanóis na superfície de intensidade médias ocorrem em 3460 e 3225 cm^{-1} , associadas com modos de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, e a deformação ocorre em 1670 cm^{-1} .^{97,98}

A banda em 3655 cm^{-1} também pode ser referente ao estiramento simétrico dos grupos silanóis de superfície, que interagem com as moléculas de água através de ligações de hidrogênio.

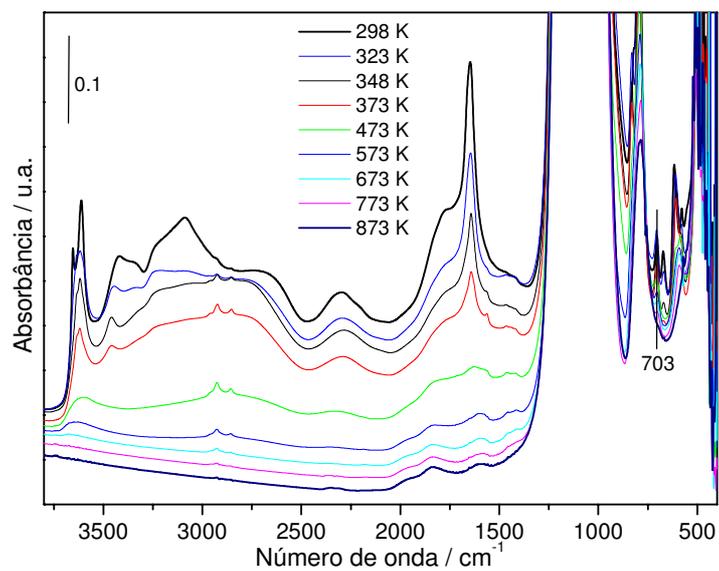
Considerando o modelo estrutural proposto neste trabalho, ligações de hidrogênio fracas e médias podem ser atribuídas às águas axiais e equatoriais, respectivamente, confirmando as diferentes interações com os íons sódio e a rede de silicato. Com aquecimento a 323 K, o espectro muda pouco, mostrando que neste estágio as moléculas de água permanecem ligadas aos íons sódio, conforme suportam os dados de termogravimetria e de difração de raios X.

Aumentando a temperatura para 348 K (Figura 18 c), observa-se uma mudança significativa no espectro. Bandas fracas e médias relacionadas aos modos de estiramento de moléculas de água remanescentes são detectadas, e os componentes em 3345 e 3035 cm^{-1} , que também aparecem na amostra hidratada, são mais facilmente observados. Essas vibrações podem ser atribuídas a interações fortes de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, de acordo com a estrutura proposta, aproximando as lamelas, que com o aumento da temperatura passam a interagir entre si.

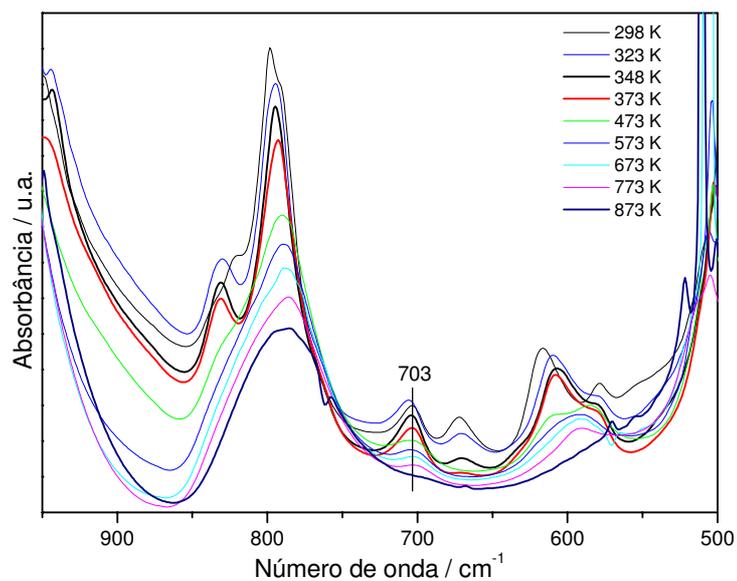
Acima de 373 K, Figura 18 d, as bandas relacionadas com as moléculas de água são quase completamente removidas e as absorções presentes são atribuídas a grupos silanóis de superfície interagindo com grupos siloxano através de fortes ligações de hidrogênio, representadas por $(\text{SiOH}\cdots\text{OSi})^{-1}$.^{33,95} Dessa forma, a temperatura de 348 K caracteriza mudanças estruturais significativas para o material. Essa interpretação do espectro de infravermelho é efetivamente suportada pelos modelos teóricos computacionais.³³ Foram observadas as mesmas interações descritas no modelo otimizado.

Os espectros de infravermelho em temperatura variável, no intervalo de 298 a 873 K, estão representados na Figura 19.

Na região entre 1000 e 500 cm^{-1} , em destaque na Figura 19 B, são observadas as vibrações do esqueleto inorgânico do material. Absorções em 797 e 670 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento simétrico dos grupos Si-O-Si. Modos de deformação dos anéis Si-O-Si de cinco membros são observados em 616 e 579 cm^{-1} .^{14,18,94}



(A)



(B)

Figura 19. Espectros na região do infravermelho em temperatura variável do Na-RUB-18 (A), em destaque no intervalo de 1000-500 cm^{-1} (B). Pastilha autosuportada.

Os espectros apresentam vibrações referentes ao estiramento simétrico do grupo silanol em 3655 cm^{-1} até 573 K, mostrando forte interação na superfície do silicato lamelar.

Conforme já foi mostrado também através de estudos de DRX em temperatura variável, as lamelas são reversíveis quando hidratadas e re-hidratadas até 348 K e não há reversibilidade após 373 K. Ou seja, acima dessa temperatura, ocorre interação entre as lamelas devido à aproximação entre elas, que resulta na banda em 703 cm^{-1} , que aumenta de intensidade após aquecimento acima de 348 K, referente a interação entre os hidrogênios dos grupos silanóis, agora mais próximos. De acordo com a termogravimetria, esse processo se inicia em 338 K.

A RMN do núcleo de ^{29}Si é importante na verificação das diferentes vizinhanças e para melhor compreensão estrutural, principalmente para os silicatos, através do entendimento da distribuição de grupos presentes na superfície do material.^{27,92}

A RMN do núcleo de ^{29}Si permite determinar a configuração do átomo de silício com base nos diferentes deslocamentos químicos. Quando o silício está ligado ao oxigênio ou ao hidrogênio, os picos são designados pela letra Q. Assim, os picos Q^4 indicam átomos de silício ligados a quatro oxigênios que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício. Apresentam o sinal dos silícios da rede do siloxano e, portanto, estes átomos de silício não sofrem reação e ocorrem entre -108 e -120 ppm e podem ser observados pequenos deslocamentos quando o silício vizinho sofre reação. O sinal Q^3 ocorre entre -98 e -105 ppm e indica um átomo de silício ligado a três oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e um oxigênio ligado a um hidrogênio ou cátion, formando o grupo silanol, a parte reativa da superfície. O sinal Q^2 ocorre entre -90 e -100 ppm e indica um silício ligado a dois oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e dois silanóis. O sinal Q^1 ocorre entre -80 e -90 ppm e indica um silício ligado a três silanóis, é um sítio muito reativo.⁹⁹ As regiões de deslocamento químico foram atribuídas em relação ao tetrametilsilano (TMS). As configurações para os átomos de silício conforme descrito estão apresentadas na Figura 20.

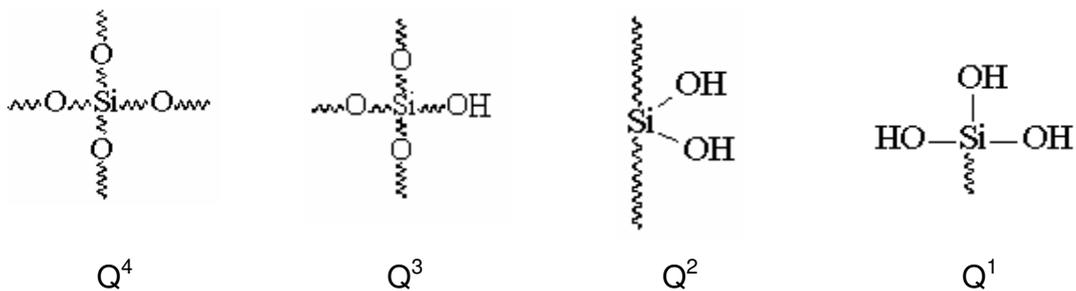


Figura 20. Configurações para os átomos de silício na rede inorgânica.

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para o Na-RUB-18 está representado na Figura 21.

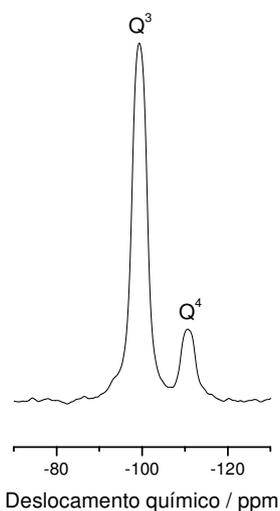


Figura 21. CP-MAS RMN ^{29}Si do Na-RUB-18.

O Na-RUB-18 apresenta dois picos, em -99,9 e -111,1 ppm, que correspondem aos grupos Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_3(\text{OH})$) e Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$),³⁴ respectivamente. A razão Q^3/Q^4 nesse material é igual a 1. O método utilizado de polarização cruzada (CP) provoca um aumento de intensidade do sinal Q^3 e um decréscimo de intensidade do sinal Q^4 , por isso há uma aparente maior concentração de Q^3 em relação a Q^4 .

A Figura 22 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura do Na-RUB-18 sintetizado.

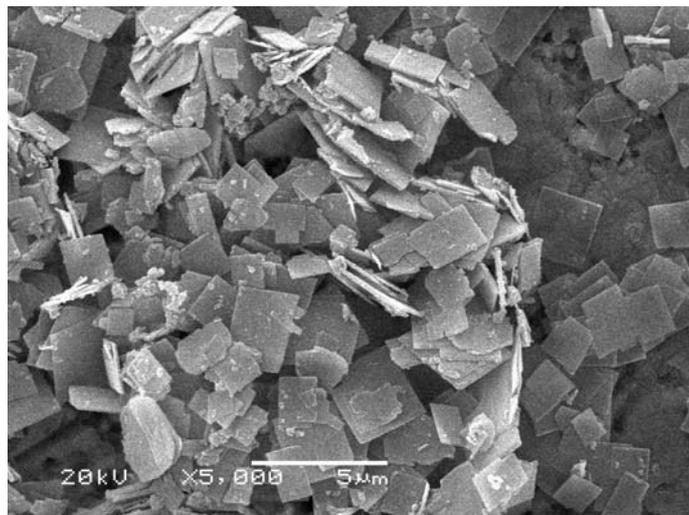


Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do Na-RUB-18.

O Na-RUB-18 apresenta a morfologia de placas com tamanho de 2,0 a 3,0 μm e espessura de 0,5 a 1,0 μm , o empilhamento das placas é comumente observado em materiais lamelares.

3.2. Troca iônica

A troca iônica é determinada pela carga da superfície do material. Essa capacidade de trocar íons está relacionada à concentração de um determinado tipo de carga sobre a superfície. Quando a superfície é carregada positivamente, a troca de ânions é favorecida e quando a superfície é carregada negativamente ocorre a troca de cátions.¹⁰⁰

A troca iônica é um processo que pode ser acompanhado por variação da distância basal, através da técnica de difração de raios X, principalmente, como primeira evidência de troca, dependendo do tamanho da molécula convidada. Para os sólidos lamelares hidratados, a troca completa de Na^+ por H^+ é alcançada rapidamente, diminuindo a distância basal. Nesse caso, devido ao tamanho do próton ser menor e o íon Na^+ ter facilidade em difundir através da água disponível no retículo cristalino. Os prótons dos grupos silanóis presentes na estrutura da

lamela têm a propriedade de intensificar as interações do tipo ligação de hidrogênio com as moléculas de água remanescentes no interior da lamela. Essas interações, mais intensas que as interações de van der Waals encontradas nas matrizes sódicas, fazem com que haja um decréscimo na distância basal.¹⁰¹

A troca do cátion sódio por moléculas orgânicas polares provoca um aumento da distância basal e maior caráter organofílico. A seletividade para a troca iônica depende do tamanho do íon que será trocado e da sua energia de hidratação, e este processo é relativamente fácil para estruturas expansíveis, como a dos materiais lamelares.^{1,14}

Dessa forma, para propiciar reações de funcionalização, o Na-RUB-18 foi primeiramente trocado com ácido clorídrico e com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A troca ácida do sódio pelo próton possibilita a disponibilização dos grupos silanóis de superfície do material, enquanto que a troca do sódio pelo CTA⁺ possibilita aumento da distância interplanar, facilitando assim reações com agentes sililantes.^{102,103}

A seguir serão apresentados os resultados obtidos através da caracterização desses dois precursores utilizados para a funcionalização, o CTA-RUB-18 e o H-RUB-18.

3.2.1. CTA-RUB-18

O difratograma de raios X para o composto intercalado CTA-RUB-18 sintetizado é apresentado na Figura 23.

Observa-se que ocorreu um deslocamento do primeiro pico de difração, referente ao plano 001, de 8,1° 2 θ na matriz sódica (Figura 14) para 3,3° 2 θ na intercalada, aumentando a distância basal de 1,09 para 2,70 nm, conforme esperado devido à entrada do surfatante entre as lamelas.⁸⁵

A quantidade de cátions CTA⁺ intercalados foi estimada através da análise elementar¹⁰⁴ em 1,57 mmol g⁻¹. Esse valor foi calculado com base na percentagem de nitrogênio obtida através da análise elementar, cujos resultados foram 34,8; 7,0; 2,2 para carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Porém, a

porcentagem de carbono também possibilita esse cálculo, dando um valor bem próximo, $1,53 \text{ mmol g}^{-1}$.

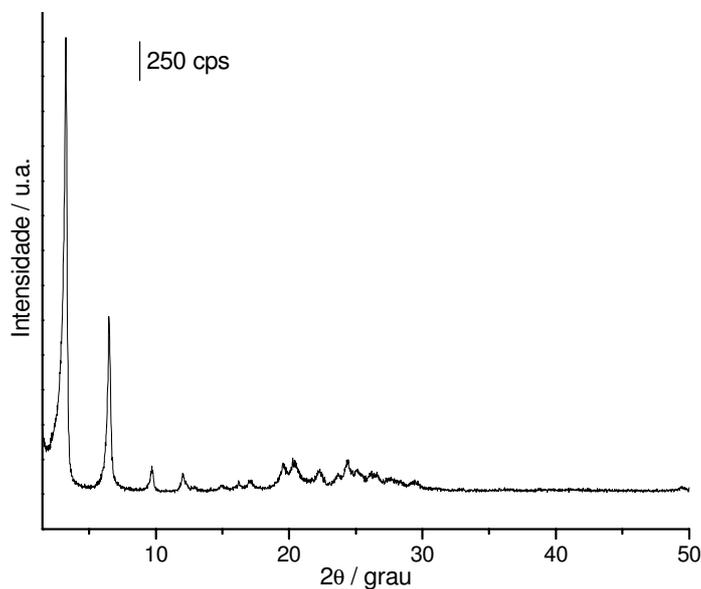


Figura 23. Difratoograma de raios X para o CTA-RUB-18.

Através da termogravimetria a percentagem de perda de 45,1 % em massa que ocorre em 486 K determina $1,58 \text{ mmol g}^{-1}$, concordando também com a análise elementar. A termogravimetria e a respectiva derivada para esse material podem ser visualizadas na Figura 24.

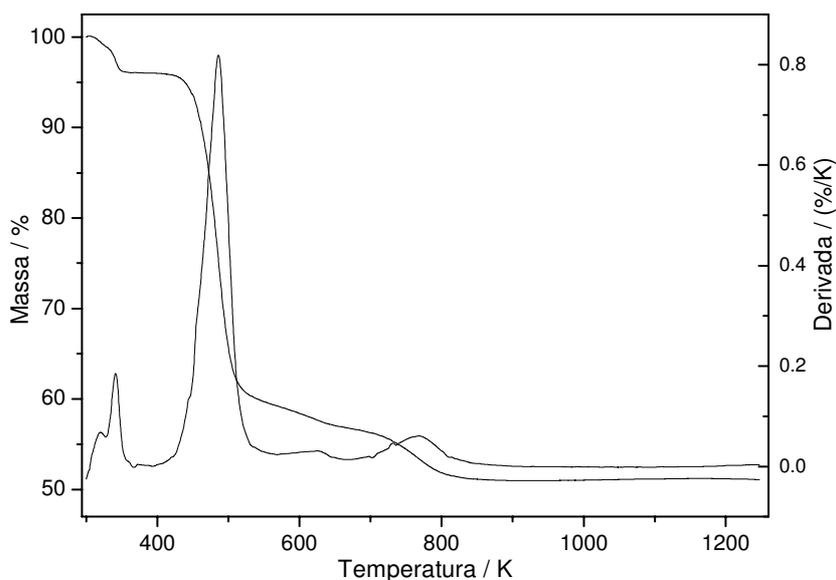


Figura 24. Curvas termogravimétrica e derivada do CTA-RUB-18.

Como mostra a derivada da curva termogravimétrica, o CTA-RUB-18 apresenta 4 principais estágios de perda de massa: em 338, 486, 620 e 764 K. O primeiro estágio de perda de massa, entre 320 e 341 K, se refere à saída da água, e ocorre na mesma temperatura observada na decomposição térmica do Na-RUB-18, o segundo e maior estágio se refere à decomposição da molécula de CTA intercalada.

A troca do cátion sódio pelo CTA⁺ também pode ser visualizada através da espectroscopia de infravermelho na Figura 25.

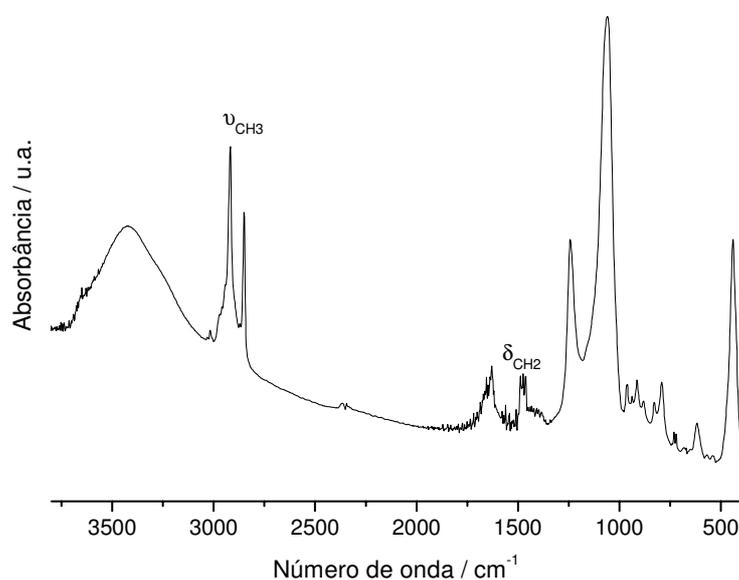


Figura 25. Espectro de infravermelho para o CTA-RUB-18.

As bandas da estrutura do silicato lamelar, na região de 1000 a 500 cm⁻¹, são mantidas no espectro, com aparecimento de novas bandas características do cátion orgânico [C₁₆H₃₃N(CH₃)₃]⁺ intercalado, detectadas em 2920 e 2855 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos assimétricos dos grupos CH₃ (ν_{CH3}) e, em 1474 cm⁻¹, deformação simétrica do grupo CH₂ (δ_{CH2}), conforme mostra a indicação no espectro.

Os espectros de RMN dos núcleos de ²⁹Si e ¹³C para o CTA-RUB-18 podem ser visualizados nas Figuras 26 A e B.

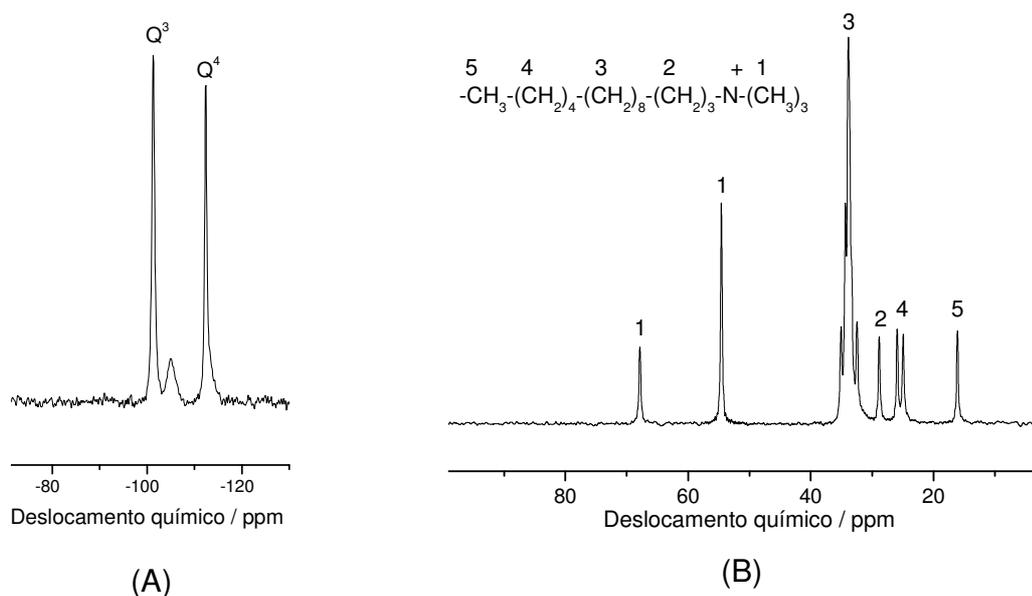


Figura 26. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e ^{13}C (B) no estado sólido do material CTA-RUB-18.

No espectro de ^{29}Si , o composto lamelar intercalado apresenta dois picos, em -101,4 e -112,3 ppm, referentes aos grupos Q^3 e Q^4 , respectivamente. O pequeno pico que aparece entre os sinais relativos a esses grupos, em -104,8 ppm, ocorre devido ao ambiente químico da macromolécula intercalada interagindo com os grupos presentes na superfície.

O espectro de ^{13}C mostra claramente a presença do íon orgânico intercalado no material, cujo esquema da estrutura é anexado ao espectro, com picos de deslocamento químico em 16,0 ppm referente a metila (5) do final da cadeia orgânica, 24,9 e 25,7 ppm referentes aos grupos metileno finais (4) da cadeia orgânica, 28,9 ppm referente aos grupos metileno (3) intermediários, 33,7 ppm referentes aos grupos metileno (2) ligados ao nitrogênio, 54,5 ppm referentes as metilas (1) ligadas ao nitrogênio. Há ainda um pico (1) em 67,8 ppm, provavelmente relacionado ao pico em -104,8 ppm na RMN de ^{29}Si , e que pode indicar duas formas diferentes do CTA^+ intercalado.⁸⁵

A Figura 27 mostra a micrografia do material intercalado com CTAB. Como pode ser observado, a morfologia do sólido é mantida durante a troca iônica e intercalação.

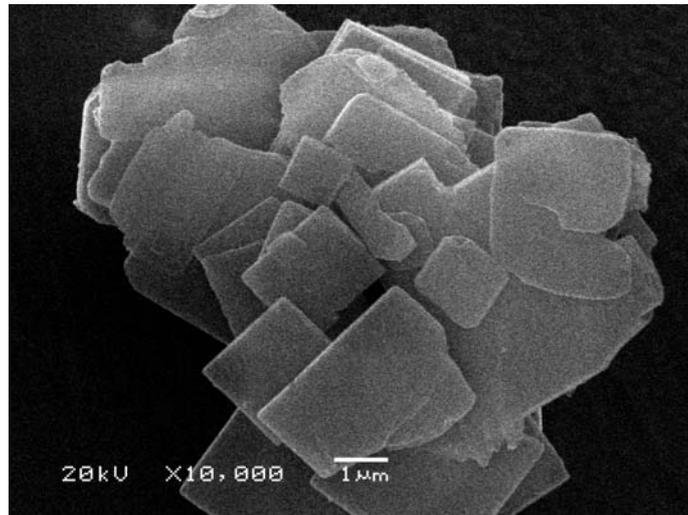


Figura 27. Micrografia eletrônica de varredura do CTA-RUB-18.

3.2.2. H-RUB-18

O resultado obtido através da difração de raios X em temperatura variável para o H-RUB-18, é mostrado na Figura 28.

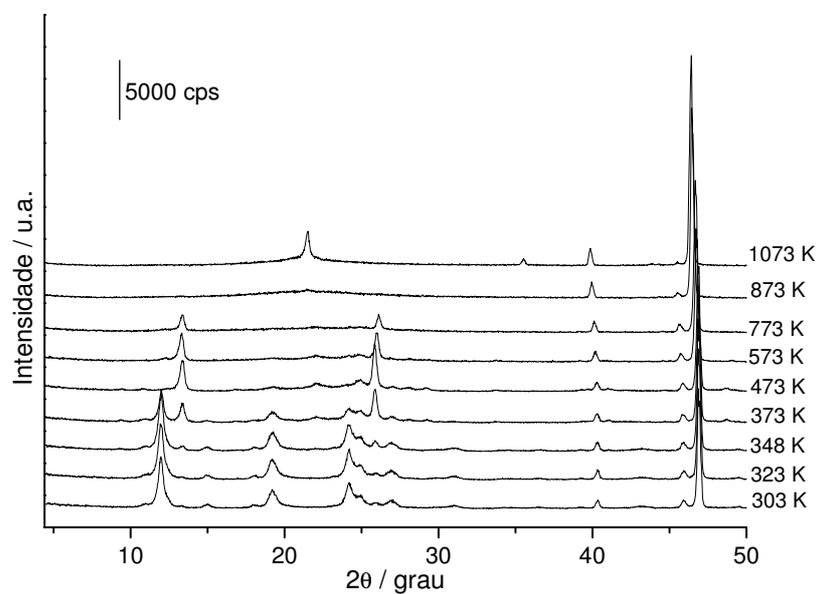


Figura 28. DRX em temperatura variável para o H-RUB-18.

A difração em $11,9^\circ 2\theta$ está relacionada ao plano [001] e corresponde a distância basal de $0,74 \text{ nm}$,⁹⁴ a qual gradualmente diminui com o aumento da temperatura até seu desaparecimento completo (a partir de 873 K). A estrutura do RUB-18 na forma ácida é mais estável termicamente em relação à sódica.

Após o aumento da temperatura acima de 473 K , a água é removida e ocorre um decréscimo em intensidade do sinal em $11,9^\circ 2\theta$, o seu deslocamento para $13,3^\circ 2\theta$ ($0,66 \text{ nm}$) e um aumento em intensidade do pico em $25,8^\circ 2\theta$.

A curva termogravimétrica e a respectiva derivada para o H-RUB-18 são apresentadas na Figura 29.

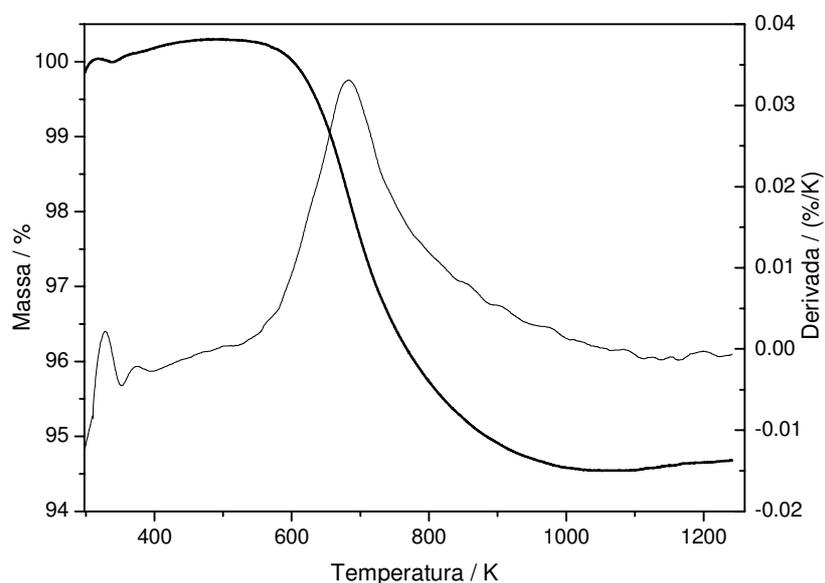


Figura 29. Curvas termogravimétrica e derivada do H-RUB-18.

O RUB-18 na forma ácida apresenta somente um estágio principal de perda de massa em 680 K , como mostra a derivada, referente a um total de $5,30 \%$, que é equivalente a $1,58$ moles de água de cristalização,⁹⁴ o que permite calcular o número de $3,85 \text{ mmol}$ de grupos ativos na superfície por grama de material, através da composição química da cela unitária, $\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$, com 2 moles de grupos OH ativos para reação.

A Figura 30 mostra os espectros na região do infravermelho do H-RUB-18 coletados em temperatura crescente.

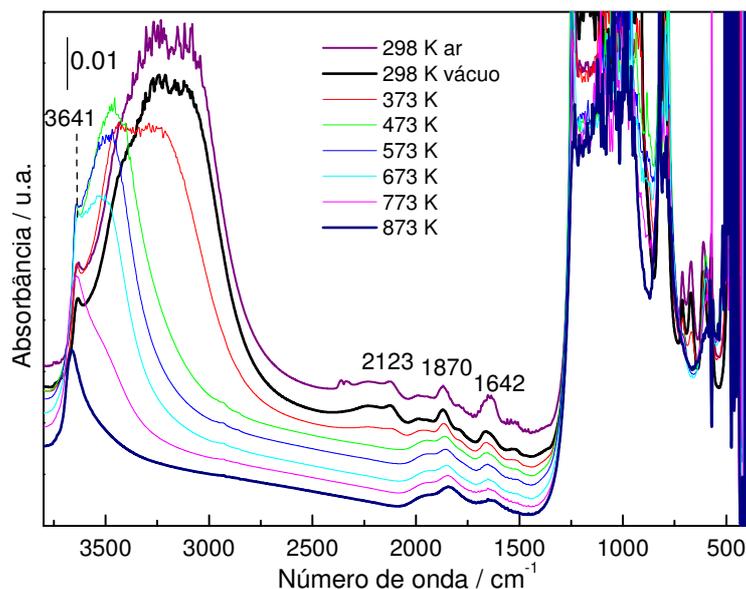


Figura 30. Espectro de infravermelho para o H-RUB-18. Pastilha autosuportada.

Nestes espectros, o modo de deformação da água em 1642 cm^{-1} é fraco, mostrando que a concentração de água sorvida no material é baixa, de acordo com a termogravimetria. Na região de $3800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, estão presentes absorções devidas aos modos de estiramento de ligação de hidrogênio na superfície do silicato, com os grupos silanóis, representando grupos ativos fortes na superfície do material. Mesmo após tratamento a elevadas temperaturas, são ainda visíveis esses grupos silanóis, como pode ser observado pela banda em 3641 K . Na região entre $1000\text{ e }500\text{ cm}^{-1}$ são observadas as vibrações do esqueleto inorgânico do H-RUB-18.^{35,102}

O espectro de RMN do núcleo de ^{29}Si para o H-RUB-18 está apresentado na Figura 31.

O H-RUB-18 apresentou dois picos em $-98,5$ e $-110,7\text{ ppm}$, referentes aos grupos Q^3 e Q^4 , respectivamente.^{12,102}

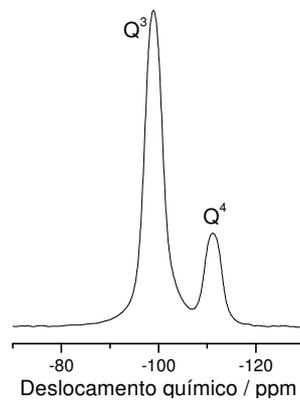


Figura 31. CP-MAS RMN de ^{29}Si no estado sólido para o material H-RUB-18.

A Figura 32 mostra a micrografia do H-RUB-18.

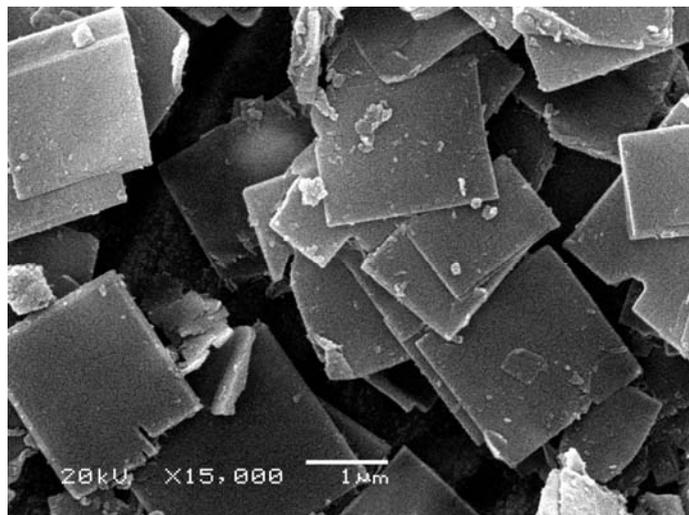


Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura do H-RUB-18.

Como observação geral, a morfologia do sólido lamelar não é modificada após a troca iônica, embora observa-se pequena esfoliação devido ao tratamento com ácido.

3.3. Materiais funcionalizados

O Na-RUB-18 é um material microporoso,³⁴ e portanto, a funcionalização gera compostos híbridos lamelares inorgânico-orgânicos nanoestruturados microporosos.³⁵

Nas próximas seções serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização, para os materiais híbridos sintetizados a partir da funcionalização dos precursores lamelares H-RUB-18 e CTA-RUB-18.

- ***Primeiras tentativas de funcionalização do RUB-18***

Conforme descrito na parte experimental, as primeiras tentativas para a funcionalização do RUB-18 foram feitas partindo-se da forma ácida do material, o H-RUB-18, e utilizando-se N-N-dimetilformamida como solvente. A reação foi feita a uma temperatura de 373 K, e os resultados obtidos são mostrados para três silanos diferentes. Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 33.

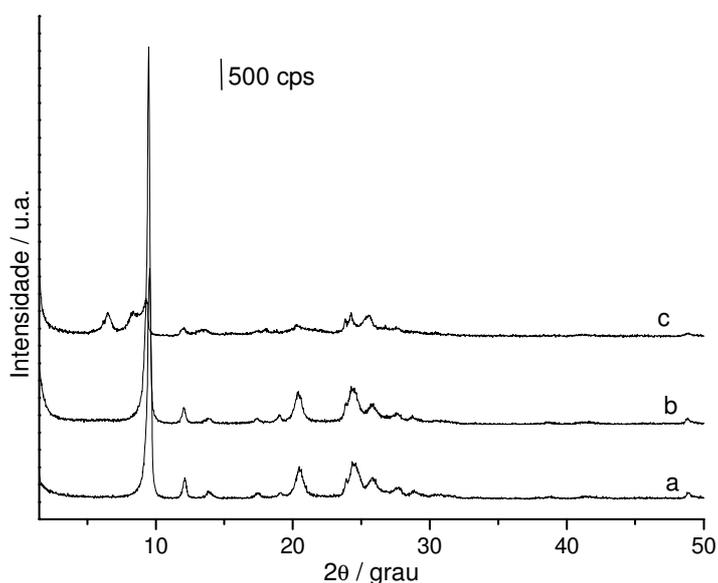


Figura 33. Difratogramas de raios X para H-RUB-Nd (a), H-RUB-Ud (b) e H-RUB-Sd (c).

Os derivados organomodificados apresentaram distâncias basais de 0,92 nm ($9,52^\circ 2\theta$), conforme a Figura 33 a e b, e 1,37 nm ($6,46^\circ 2\theta$), Figura 33 c, com aumento de 0,18 e 0,63 nm em relação ao material precursor H-RUB-18, respectivamente.

Os espectros de RMN dos núcleos de ^{29}Si e ^{13}C desses mesmos materiais são mostrados na Figura 34.

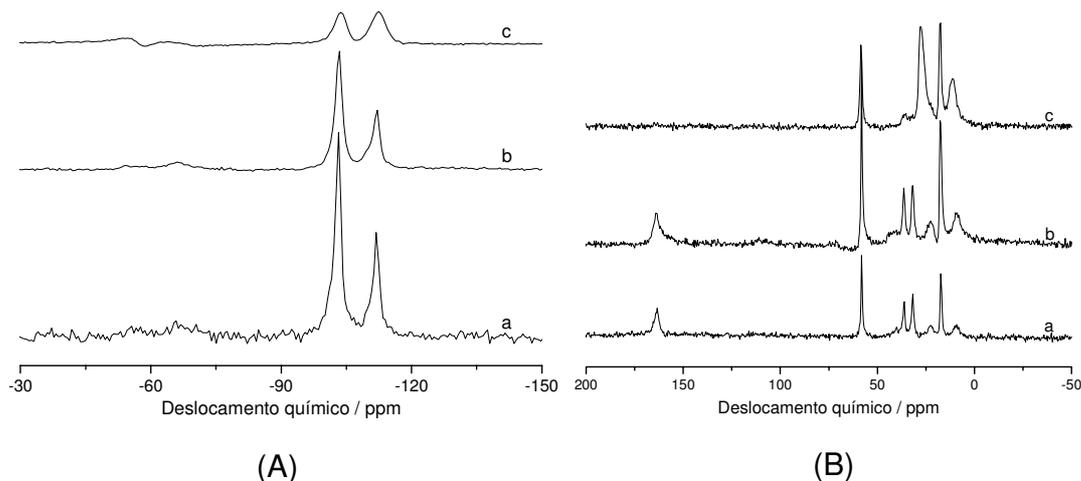


Figura 34. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) dos compostos lamelares H-RUB-Nd (a), H-RUB-Ud (b) e H-RUB-Sd (c).

Os espectros de RMN de ^{29}Si não mostraram o aparecimento das espécies T, que deveriam ocorrer com a formação da ligação $\equiv\text{Si-C}$, entre os grupos silanóis da superfície do material e o agente sililante, que ocorrem entre -45,0 a -70,0 ppm. Nos espectros dos materiais H-RUB-Ud e H-RUB-Sd aparecem alguns sinais relativos a esses grupos, porém, são pouco intensos. Os resultados da análise elementar desses materiais também mostraram a baixa incorporação de carbono nas amostras. Os espectros de RMN de ^{13}C mostram a presença de solvente nas amostras, através do sinal da carbonila em aproximadamente 164,0 ppm, que não foi possível remover mesmo após a lavagem Soxhlet. Essa carbonila também foi verificada nos espectros de infravermelho. No material H-RUB-Sd o solvente foi removido, e nesse material a distância basal obtida após a funcionalização foi maior, mas devido à baixa incorporação, foram sintetizados outros materiais.

Um dos problemas para a funcionalização, neste caso, poderia ser a temperatura, uma vez que acima de 348 K as lamelas interagem entre si, dificultando a disponibilização dos grupos silanóis da superfície para reação e a remoção do solvente também foi um problema.

Sendo assim, optou-se por mudanças nas condições experimentais, como na temperatura e solvente de síntese, além de estudar um outro método para a funcionalização, o de evaporação do solvente. Foram utilizados os dois precursores, CTA-RUB-18 e H-RUB-18, e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

3.3.1. Funcionalização a partir do CTA-RUB-18

3.3.1.1. Escolha da metodologia de síntese

Na Figura 35 têm-se os resultados obtidos por difração de raios X para os materiais modificados com o silano cianopropil (CN) através dos dois métodos, heterogêneo e de evaporação do solvente.

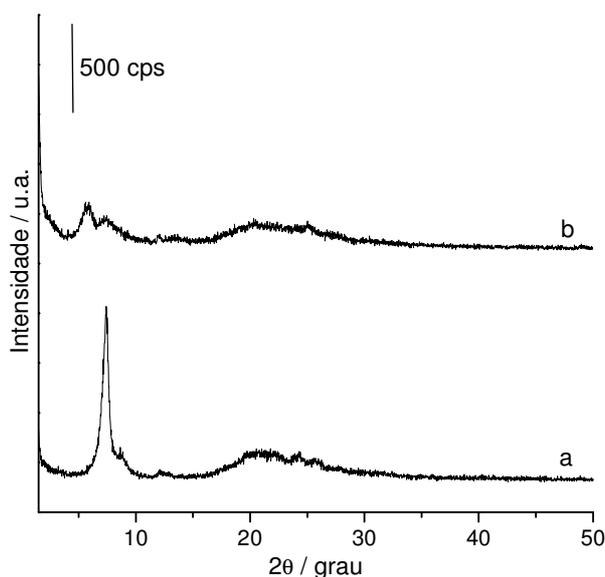


Figura 35. Difração de raios X para C-RUB-CN (a) e C-RUB-CNr (b).

Os derivados organomodificados com o silano CN a partir do CTA-RUB-18 apresentaram distâncias basais de 1,19 nm ($7,4^\circ 2\theta$), conforme a Figura 35 a, e 1,54 nm ($5,8^\circ 2\theta$), Figura 35 b, para os métodos heterogêneo e de evaporação do solvente, com decréscimo de 1,51 e 1,24 nm em relação ao material precursor, respectivamente. Nesse caso, a diminuição em distância basal é uma evidência da reação de modificação, pois o tamanho do silano é menor do que o do surfatante no material CTA-RUB-18. Com a funcionalização, os íons CTA⁺ intercalados são eliminados da cavidade interlamelar, e assim, um decréscimo é observado em relação à distância basal do material precursor, que é de 2,70 nm. Essa diferença na distância basal provavelmente se refere à acomodação do silano entre as lamelas, e também devido à metodologia utilizada, uma vez que o silano foi o mesmo. Porém, nota-se que o difratograma do material obtido através do método de evaporação do solvente é menos cristalino.¹⁰²

O comprimento máximo do agente sililante CN é de 0,60 nm e foi estimado com o Software Modem para o sistema operacional Linux, e considerando a espessura da lamela do RUB-18 de 0,73 nm,^{15,94} logo uma distância basal de 1,33 nm seria esperada para os materiais funcionalizados. Conseqüentemente, é possível estimar a orientação das moléculas dentro das lamelas.¹⁰⁵

Os valores 1,19 e 1,54 nm indicam que os ângulos formados entre o silano ancorado e a superfície lamelar são de 65° e 90° , respectivamente.¹⁰² Esses valores foram calculados através da equação 2, em que d_{exp} é o valor obtido a partir do difratograma, admitindo que d_{calc} corresponde à distância basal esperada de 1,33 nm, a qual determina orientação perpendicular (90°) e α representa uma sobreposição vetorial:

$$\alpha = \arcsen(d_{exp}/d_{calc}) \quad (\text{Eq. 2})$$

Esse comportamento está ilustrado na Figura 36 para o material obtido através do método de evaporação do solvente.

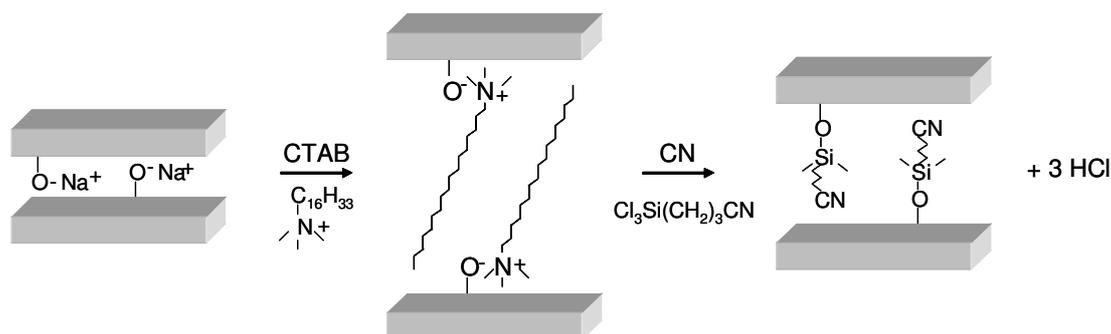


Figura 36. Ilustração da funcionalização do CTA-RUB-18 com o silano CN pelo método de evaporação do solvente. Neste caso, a entrada do silano provocou decréscimo da distância basal.

A representação esquemática considera a real proporção das distâncias para cada composto lamelar.

Os resultados obtidos através da RMN de ^{29}Si para esses mesmos materiais são apresentados na Figura 37.

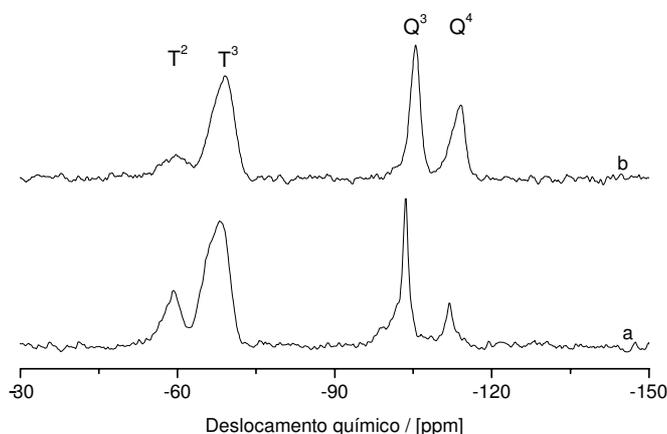


Figura 37. CP-MAS RMN de ^{29}Si dos materiais CTA-RUB-CN (a) e CTA-RUB-CNr (b).

Os espectros de RMN de ^{29}Si apresentaram os mesmos sinais para Q³ e Q⁴ presentes no material de partida e o aparecimento de novos picos, na região entre -50 e -70 ppm.^{31,106} Observa-se um relativo decréscimo na intensidade do sinal Q³ comparado com o mesmo pico para o material precursor e os novos sinais, que

são relativos ao ambiente T e ocorrem devido ao ancoramento do agente sililante na superfície do silicato lamelar. São observados dois grupos T diferentes: T², [Si(OSi)₂OH], no intervalo de -56,0 a -65,0 ppm e T³, [Si(OSi)₃], entre -65,0 e -69,0 ppm.^{107,108} Na Figura 38 tem-se uma representação desses grupos para uma superfície organicamente modificada.

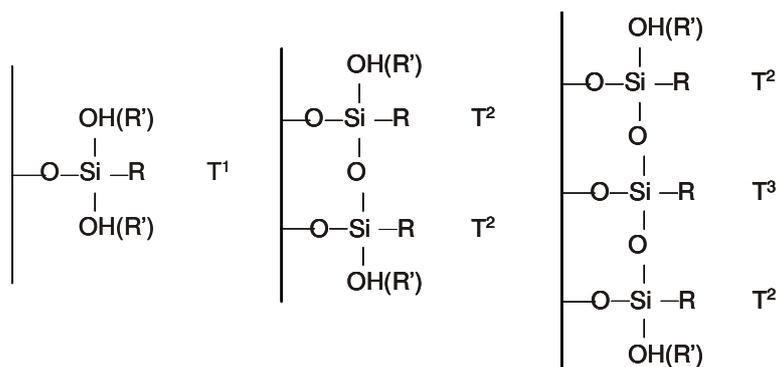


Figura 38. Grupos T formados a partir da funcionalização.

Pode ocorrer ainda a formação de grupos T¹, correspondentes a [Si(OSi)(OH)₂], conforme a Figura 38 e esses grupos aparecem na região de -56,0 a -46,0 ppm.¹⁰⁷

Para essas imobilizações os espectros de RMN do núcleo de ¹³C estão apresentados na Figura 39, mostrando também um esquema da cadeia carbônica ligada covalentemente à estrutura inorgânica.

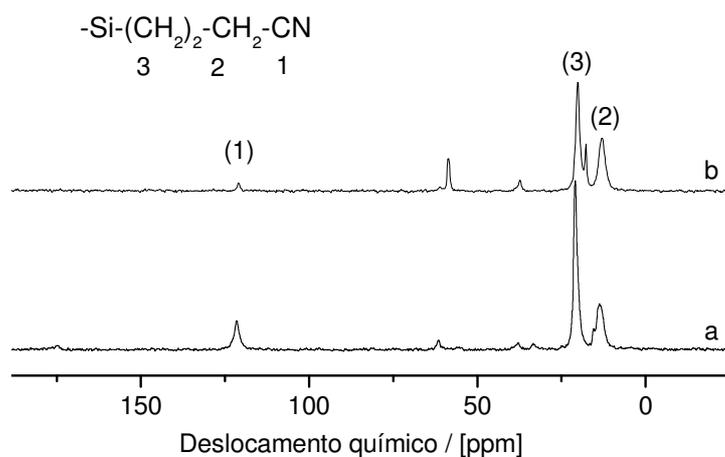


Figura 39. CP-MAS RMN de ¹³C para C-RUB-CN (a) e C-RUB-CNr (b).

Os espectros mostram claramente a presença de carbono do agente sililante ancorado entre as lamelas do silicato. A partir do espectro da Figura 39 a é possível afirmar que o íon CTA^+ foi quase completamente removido na lavagem com álcool e ácido clorídrico, quando o material foi sintetizado pelo método heterogêneo. Os sinais do agente sililante são vistos em 13,2; 20,8 e 121,2 ppm, conforme a atribuição, para o carbono (2) ligado ao carbono do grupo ciano, carbono (3) ligado ao silício, e o carbono (1) que corresponde ao carbono do grupo funcional, respectivamente.

No caso da amostra sintetizada pelo método de evaporação do solvente, Figura 39 b, observam-se dois picos, em 58,3 e 37,4 ppm, relativos à presença do surfatante dentro das lamelas, mesmo após o processo de lavagem, superestimando o resultado da análise elementar. Como consequência, nessa amostra há uma menor quantidade de agente sililante ancorado, por isso a intensidade do sinal em 121,2 ppm, que corresponde ao carbono do grupo ciano, é menor em relação ao observado para o outro composto. Mesmo assim, esses materiais apresentam os três sinais referentes à incorporação do agente sililante, como previamente atribuído.

As informações obtidas através da RMN de ^{29}Si e ^{13}C são muito importantes para evidenciar a formação da ligação covalente entre o agente sililante e a superfície lamelar, determinando a estrutura química dos materiais organofuncionalizados.¹⁰⁹

Na Figura 40 têm-se os difratogramas dos materiais modificados com o silano mercaptopropil (S) através dos dois métodos.

Os materiais funcionalizados com o silano S apresentaram distâncias basais de 1,77 ($5,0^\circ 2\theta$) e 2,32 nm ($3,8^\circ 2\theta$), para os métodos heterogêneo e de evaporação do solvente, respectivamente. Neste caso, também, a diminuição de distância basal é uma evidência da entrada do silano e saída do CTA^+ e a diferença entre os valores se refere à acomodação do silano entre as lamelas. De maneira geral, o método de evaporação do solvente determina um maior afastamento entre as lamelas, fato que foi observado nos materiais sintetizados com dois silanos diferentes (CN e S).

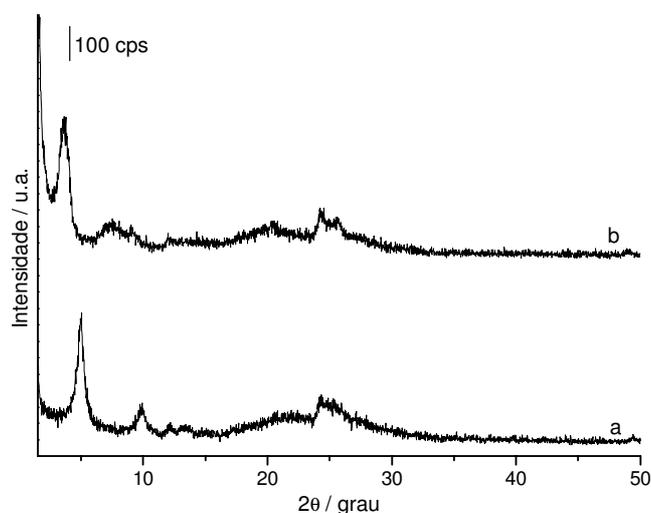


Figura 40. Difratomogramas de raios X dos materiais C-RUB-S (a) e C-RUB-Sr (b).

A RMN dos núcleos ^{29}Si e ^{13}C e as devidas atribuições estão mostradas na Figura 41.

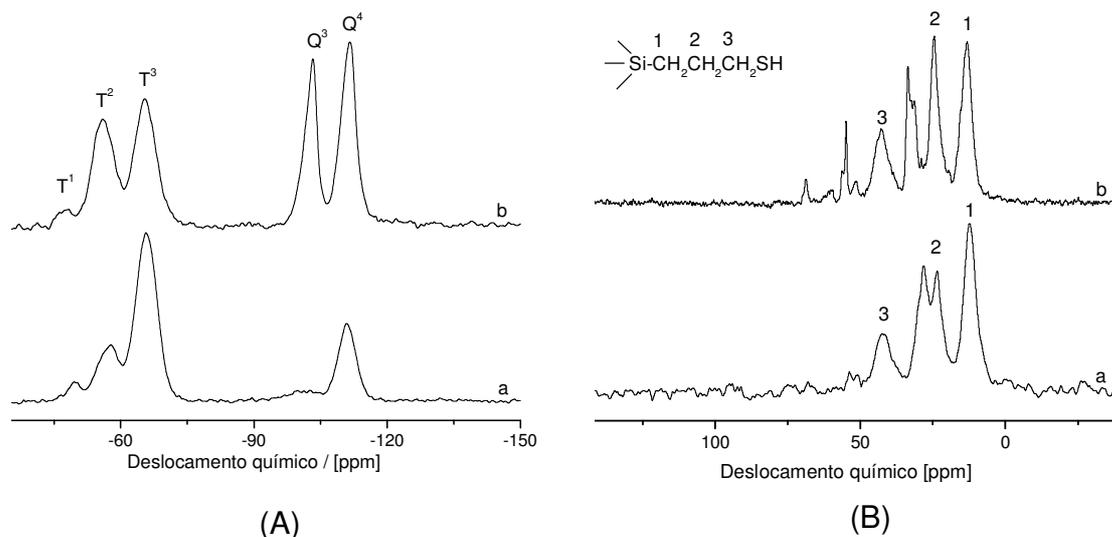


Figura 41. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) dos materiais C-RUB-S (a) e C-RUB-Sr (b), respectivamente.

A RMN de ^{29}Si para esses materiais mostra o sucesso do processo de funcionalização através do aparecimento dos grupos T na superfície da lamela, representados pelos grupos T^1 , T^2 e T^3 na Figura 41 A, conforme foi mencionado anteriormente.^{107,109} Para o material C-RUB-S, todos os grupos Q^3 reagiram com o

agente sililante, se convertendo em sítios Q⁴, e para o C-RUB-Sr ocorreu uma inversão relativa na intensidade dos sinais Q, como esperado para esse tipo de reação.

A RMN do núcleo de ¹³C mostra a presença dos átomos de carbono do agente sililante nas amostras, porém, para o material C-RUB-Sr observa-se ainda a presença do surfatante, que não foi removido mesmo após sucessivas lavagens, mascarando dessa forma os resultados obtidos com a análise elementar, da mesma maneira que foi observado para o composto C-RUB-CNr.

Os materiais sintetizados a partir do método de evaporação do solvente apresentaram menor cristalinidade e menor grau de funcionalização, como será apresentado em seguida através dos resultados da análise elementar, além da dificuldade na remoção do CTA⁺, de acordo com a ¹³C RMN, portanto, os outros materiais organofuncionalizados a partir do CTA-RUB-18 foram sintetizados através do método de refluxo, que se mostrou mais eficiente. Além disso, esses materiais poderiam não ser homogêneos, devido a sua desorganização estrutural, o que dificultaria sua aplicação para a sorção de metais, um dos objetivos deste trabalho, devido ao fato de que provavelmente não seriam bons materiais sorventes.

3.3.1.2. Análise elementar

As quantidades de agente sililante ancorados na superfície lamelar do RUB-18 foram determinadas considerando a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, cujos resultados obtidos estão listados na Tabela 9.

A imobilização de agentes sililantes foi calculada a partir da percentagem de carbono e de nitrogênio nas amostras, e os valores obtidos foram muito próximos, como esperado. Porém, o percentual de carbono pode ser influenciado por possíveis grupos alcóxidos que não estejam ligados e de hidrogênio pela umidade da amostra, portanto, o percentual de nitrogênio permite o cálculo mais confiável.

Tabela 9. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores de número de moles calculados de carbono (n_C) e de nitrogênio (n_N).

| Material | % C | % H | % N | n_C / mmol g⁻¹ | n_N / mmol g⁻¹ |
|-----------------|------------|------------|------------|---|---|
| C-RUB-CN | 18,34 | 2,34 | 4,96 | 3,82 | 3,54 |
| C-RUB-CNr | 18,24 | 2,94 | 5,18 | 3,80 | 3,70 |
| C-RUB-S | 12,71 | 2,74 | 0,17 | 3,53 | - |
| C-RUB-Sr | 11,85 | 3,29 | 0,27 | 3,29 | - |
| C-RUB-U | 9,84 | 2,12 | 5,68 | 2,05 | 2,03 |
| C-RUB-N | 9,72 | 3,64 | 3,70 | 2,70 | 2,60 |
| C-RUB-2N | 10,80 | 4,86 | 4,37 | 1,75 | 1,56 |
| C-RUB-3N | 10,58 | 3,61 | 3,40 | 1,26 | 0,81 |

Observa-se na Tabela 9 que os compostos obtidos pelo método heterogêneo, C-RUB-CN e C-RUB-S, apresentaram 3,82 e 3,53 mmol g⁻¹ de grupos imobilizados e, empregando-se o método de evaporação do solvente, obtendo-se C-RUB-CNr e C-RUB-Sr, os valores foram 3,80 e 3,29 mmol g⁻¹, respectivamente. Além disso, os resultados obtidos a partir da difração de raios X e da ressonância magnética nuclear dos núcleos de ²⁹Si e ¹³C mostram que, de fato, a síntese heterogênea é mais eficiente em relação à de evaporação do solvente.

Os valores obtidos para o grau de funcionalização dos materiais sintetizados foram próximos da capacidade máxima de troca do RUB-18, que é 3,85 mmol g⁻¹ e são considerados, portanto, suficientes, mostrando a efetividade do processo de ancoramento aplicado.

Para os materiais modificados com os silanos N, 2N e 3N, que apresentam cadeia alifática linear e número de átomos (n) crescentes na cadeia, de 4, 7 e 10 átomos, respectivamente, foi observada uma correlação linear entre o número de

átomos na cadeia pendente e o número de moles de moléculas ancoradas (n_N), conforme mostram a Equação 3 e a Figura 42.

$$n_N = 3,71 - 0,29n \quad (\text{Eq. 3})$$

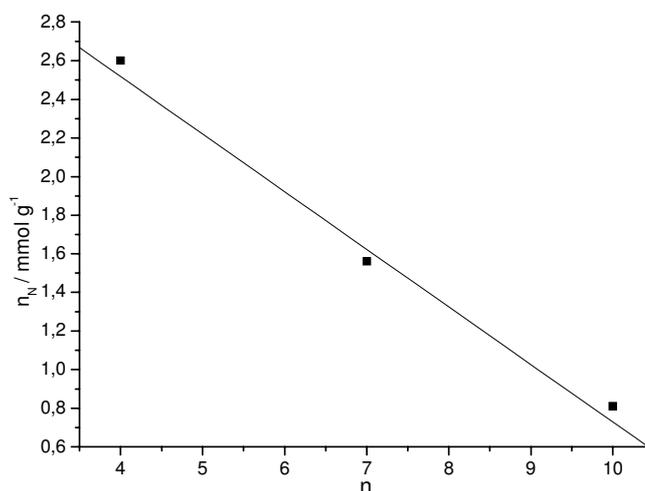


Figura 42. Correlação linear entre o número de moles e o número de átomos na cadeia pendente do silano.

Como se nota é possível inferir valores de número de moles de moléculas ancoradas para sistemas semelhantes, sem mesmo fazer experimentos, através dessa correlação linear, desde que se conheça simplesmente o número de átomos da cadeia pendente.

A propósito, correlações envolvendo reações de intercalação foram previamente observadas para aminas e diaminas intercaladas no espaço interlamelar de outros sólidos cristalinos, como a magadeíta,¹¹⁰ kaolinita³⁸ e fosfatos.⁸³ Identicamente, derivados silanizados da kanemita¹¹¹ e magadeíta¹¹² mostraram dependência do grau de funcionalização em relação ao número de átomos da cadeia alifática do respectivo silano.

3.3.1.3. Difração de raios X

Os difratogramas dos outros híbridos inorgânico-orgânicos sintetizados através do método heterogêneo são mostrados na Figura 43.

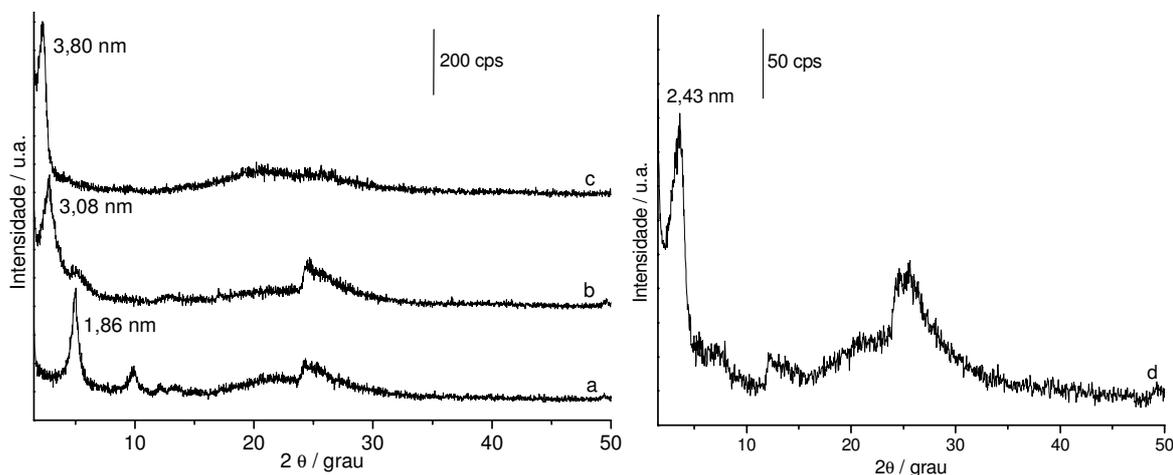


Figura 43. Difração de raios X de C-RUB-N (a), C-RUB-2N (b), C-RUB-3N (c) e C-RUB-U (d).

Os materiais C-RUB-N e C-RUB-U apresentaram um decréscimo em distância basal em relação ao material de origem, de 2,70 nm para 1,86 e 2,43 nm ($5,05$ e $3,60^\circ 2\theta$), respectivamente, enquanto para os materiais C-RUB-2N e C-RUB-3N a funcionalização provocou um aumento em distância basal para 3,08 e 3,80 nm, respectivamente. Esse comportamento pode estar associado com a presença dos grupos amino das cadeias pendentes dos silanos ancorados, que podem se repelir, contribuindo com efeitos interativos,¹¹³ aumentando assim a distância basal do material final obtido em relação àquela do precursor, o CTA-RUB-18.

Da mesma forma que observado com o grau de imobilização, a distância interlamelar correlaciona-se linearmente com o número de átomos na cadeia pendente do silano ancorado,¹¹⁰⁻¹¹² para a série linear N, 2N e 3N, conforme a Equação 4 e a Figura 44.

$$d = 0,65 + 0,32n \quad (\text{Eq. 4})$$

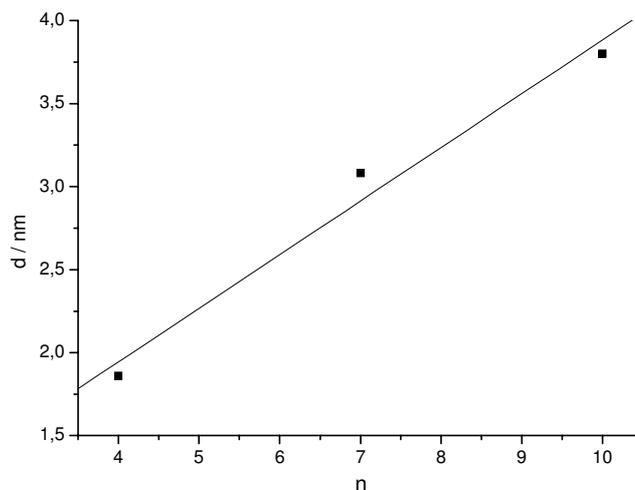


Figura 44. Correlação linear entre a distância basal e o número de átomos na cadeia pendente do silano.

Da mesma forma que destacado para o número de moles de moléculas ancoradas, pode-se inferir valores considerando a correlação linear, sendo também facilmente obtido o valor de distância basal a partir do conhecimento do número de átomos da cadeia linear pendente ancorada no composto inorgânico lamelar.

3.3.1.4. Ressonância magnética nuclear

A RMN de ^{29}Si e ^{13}C estão apresentadas nas Figuras 45 e 46, respectivamente, para os compostos sintetizados C-RUB-N, C-RUB-2N, C-RUB-3N e C-RUB-U.

Os materiais apresentam espectros de RMN de ^{29}Si semelhantes, confirmando a presença dos agentes sililantes entre as lamelas com a formação da ligação covalente representada pelos grupos T. Os espectros de ^{13}C mostram as respectivas atribuições dos picos, e que o surfatante foi removido, como esperado com a metodologia utilizada, com exceção das amostras C-RUB-N e C-RUB-U, que apresentam sinais que provavelmente ocorrem devido ao surfatante, mas podem ser diferenciados pela termogravimetria.¹¹⁴

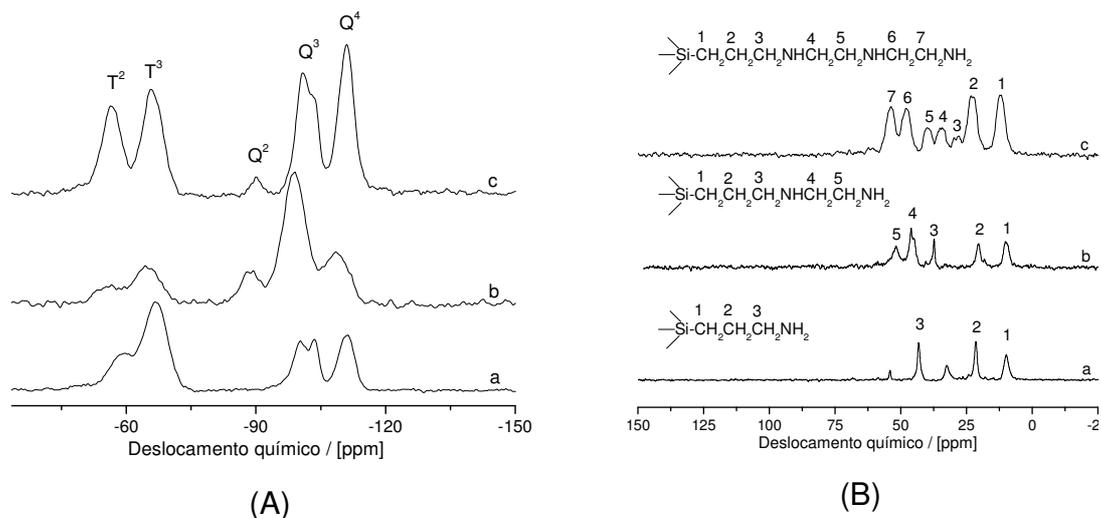


Figura 45. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) dos compostos lamelares C-RUB-N (a), C-RUB-2N (b) e C-RUB-3N (c), respectivamente.

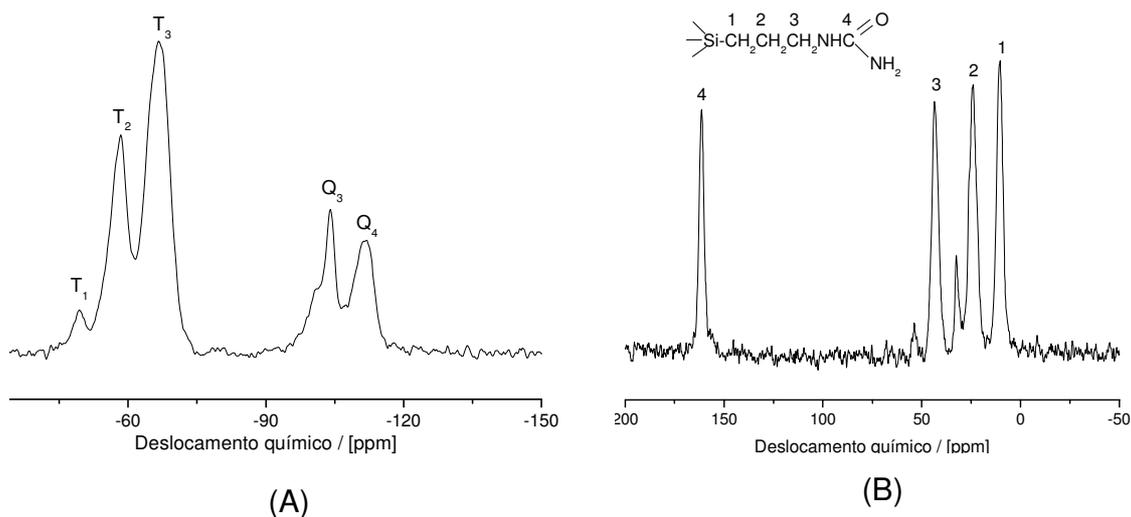


Figura 46. CP-MAS RMN de ^{29}Si (A) e de ^{13}C (B) para C-RUB-U.

Nas amostras C-RUB-2N e C-RUB-3N observam-se picos referentes ao grupo Q^2 , que devem aparecer pela própria condição reacional, que pode provavelmente ter esfoliado a lamela,³⁵ transformando o sítio Q^3 final da lamela em Q^2 .

A Figura 47 ilustra as possíveis estruturas formadas com a funcionalização dos materiais utilizando a série de silanos representada por N, 2N e 3N, destacando os grupos T formados^{31,115} na superfície. Nota-se que estão indicados

os valores de distâncias basais obtidos por difração de raios X relativos a cada cadeia carbônica ligada covalentemente à estrutura inorgânica.

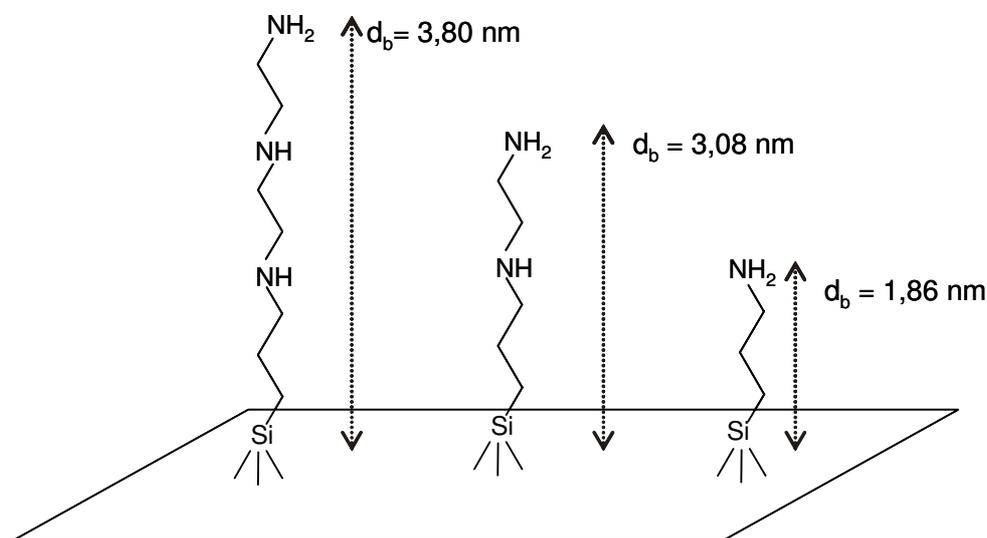


Figura 47. Ilustração esquemática da funcionalização com os silanos N, 2N e 3N.

A Tabela 10 resume os resultados obtidos por CP-MAS RMN do núcleo de ²⁹Si para os materiais funcionalizados sintetizados a partir do precursor CTA-RUB-18.

Tabela 10. Deslocamentos químicos (ppm) para as espécies T e Q obtidos por RMN de ²⁹Si dos materiais funcionalizados.

| Material | T ¹ | T ² | T ³ | Q ² | Q ³ | Q ⁴ |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| C-RUB-CN | - | -59,5 | -68,2 | - | -103,8 | -112,0 |
| C-RUB-CNr | - | -60,0 | -69,0 | - | -105,6 | -114,0 |
| C-RUB-S | -49,6 | -57,6 | -65,8 | - | - | -110,9 |
| C-RUB-Sr | -48,4 | -55,9 | -65,6 | - | -103,4 | -111,7 |
| C-RUB-U | -49,4 | -58,3 | -66,6 | - | -104,2 | -111,7 |
| C-RUB-N | - | -58,4 | -66,8 | - | -101,0 | -111,6 |
| C-RUB-2N | - | -56,8 | -64,5 | -89,3 | -99,2 | -108,5 |
| C-RUB-3N | - | -56,5 | -65,8 | -90,0 | -100,8 | -110,9 |

3.3.1.5. Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais na região do infravermelho são apresentados na Figura 48.

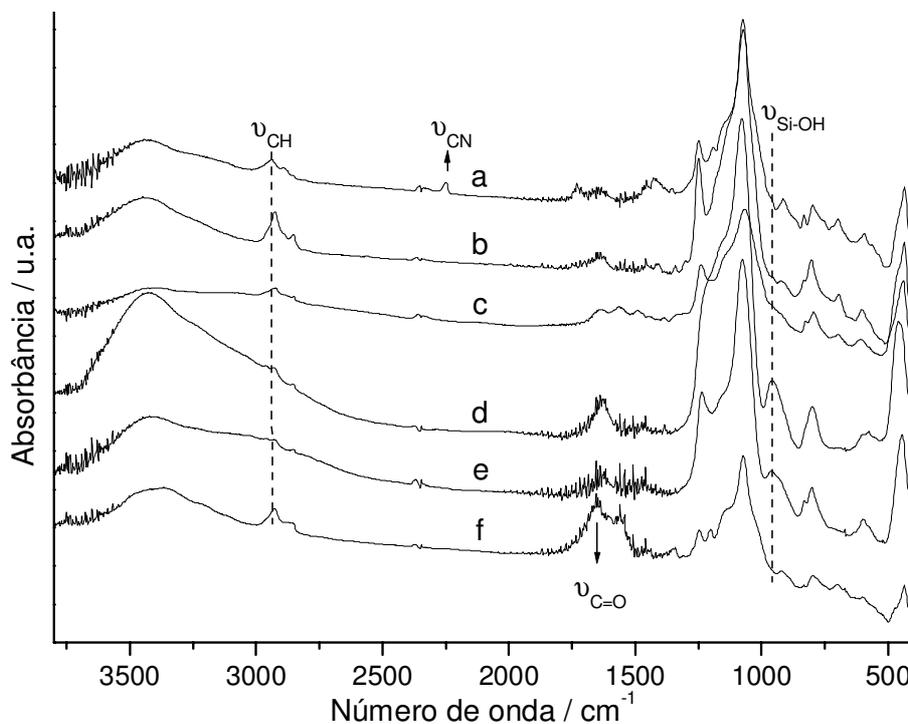


Figura 48. Espectros na região do infravermelho para os materiais C-RUB-CN (a), C-RUB-S (b), C-RUB-N (c), C-RUB-2N (d), C-RUB-3N (e) e C-RUB-U (f) sintetizados pelo método heterogêneo.

Para esses materiais, observa-se no intervalo de 1000 - 400 cm^{-1} , que as vibrações estruturais da lamela do silicato são mantidas após a funcionalização, semelhantes às que ocorrem para o material de partida, como a banda larga em 1060 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico das ligações siloxanos ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$), que formam o esqueleto polimérico do silicato. A banda fraca em 1620 cm^{-1} , relativa aos modos de deformação da água, ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), mostra a concentração de água sorvida nas amostras.^{116,117}

Outra banda, própria do estiramento da ligação Si-OH ($\nu_{\text{Si-OH}}$), dos silanóis livres que cobrem a superfície do material, foi observada em 960 cm^{-1} , sendo mais

intensa no material precursor. Também aparece no material precursor a banda em 3650 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação de hidrogênio do grupo silanol, e que não ocorre para os materiais funcionalizados, indicando a fixação dos agentes sililantes através desses grupos.^{118,119}

O ancoramento do grupo orgânico pode ser acompanhado pela banda de absorção em aproximadamente 2943 cm^{-1} , característica do estiramento C-H (ν_{CH}), seguida das bandas em aproximadamente 1620 cm^{-1} devido à deformação angular do N-H (δ_{NH}) e em 1240 cm^{-1} relativa ao estiramento C-N (ν_{CN}).¹²⁰ Essas bandas aparecem devido à presença da cadeia carbônica do agente sililante empregado no processo de funcionalização da superfície. Mesmo sendo de baixa intensidade, também ilustram que aconteceu a imobilização dos agentes sililantes.¹²¹ Não se observa nos espectros o estiramento do grupo N-H (ν_{NH}) que ocorre na região de $3100 - 3200\text{ cm}^{-1}$, devido ao alargamento da banda do grupo silanol, pois mesmo com a funcionalização a composição inorgânica ainda é superior.

A amostra C-RUB-CN, Figura 48 a, mostra claramente a presença da banda fraca em 2248 cm^{-1} devido ao estiramento da tripla ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ (ν_{CN}), enquanto que a amostra C-RUB-U, espectro f, apresenta a banda em 1650 cm^{-1} que é relacionada com a deformação da carbonila ($\delta_{\text{C=O}}$).¹²⁰

3.3.1.6. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do agente sililante ancorado nas superfícies, conforme descrito anteriormente.

Nas Figuras 49 e 50 estão apresentadas as curvas termogravimétricas e as respectivas derivadas dos materiais sintetizados através do método heterogêneo.

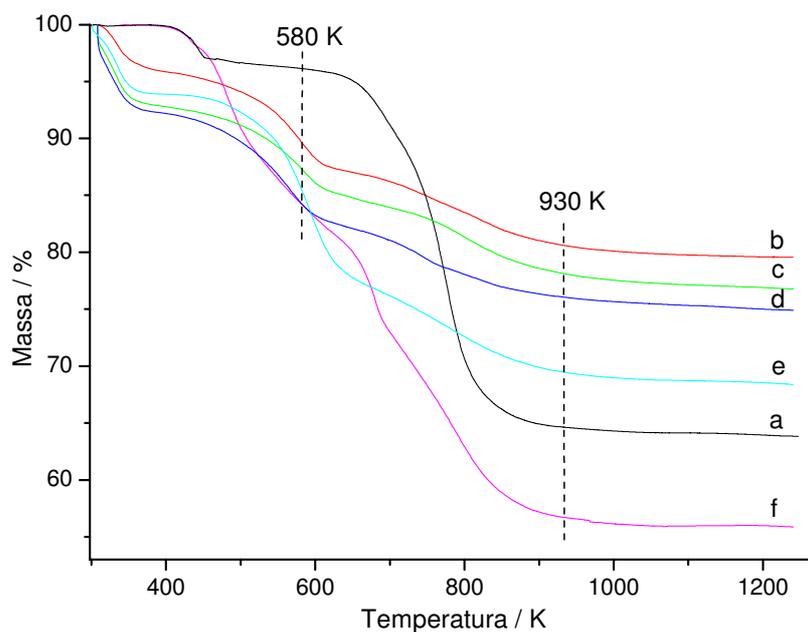
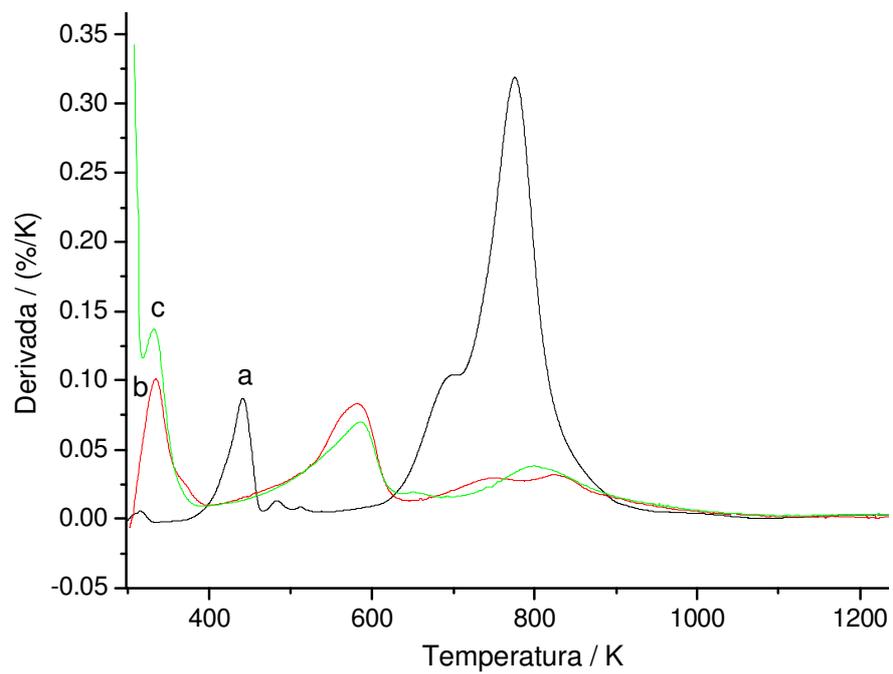


Figura 49. Curvas termogravimétricas dos compostos lamelares C-RUB-CN (a), C-RUB-S (b), C-RUB-N (c), C-RUB-2N (d), C-RUB-3N (e) e C-RUB-U (f).

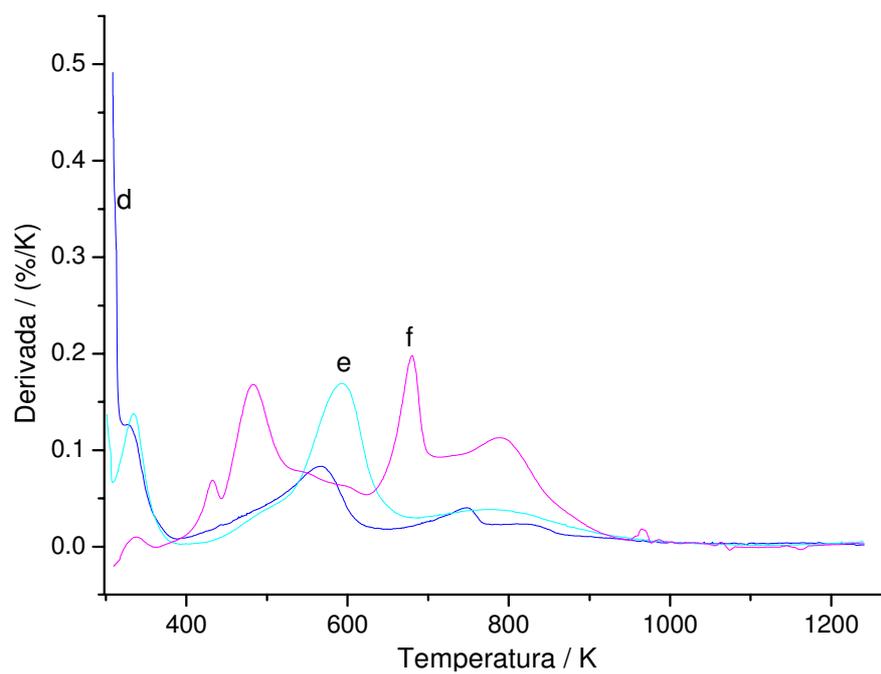
A Tabela 11 resume os resultados obtidos através da perda de massa devido aos processos de decomposição térmica das amostras.

Tabela 11. Percentuais de perdas de massa (Δm), intervalo de temperatura (ΔT) e número de moles calculados por termogravimetria (n_{Tg}).

| Material | (Δm) / % | (ΔT) / K | n_{Tg} / mmol g ⁻¹ |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| C-RUB-CN | 32,7 | 608-930 | 3,40 |
| C-RUB-CNr | 36,2 | 585-930 | 3,70 |
| C-RUB-S | 17,2 | 485-930 | 2,82 |
| C-RUB-Sr | 13,6 | 500-930 | 2,19 |
| C-RUB-N | 16,0 | 485-930 | 2,76 |
| C-RUB-2N | 17,3 | 500-930 | 1,70 |
| C-RUB-3N | 22,9 | 520-930 | 1,59 |
| C-RUB-U | 21,2 | 580-930 | 2,09 |



(A)



(B)

Figura 50. Curvas termogravimétricas derivadas dos compostos lamelares (A) C-RUB-CN (a), C-RUB-S (b), C-RUB-N (c) e (B) C-RUB-2N (d), C-RUB-3N (e) e C-RUB-U (f).

Nas curvas termogravimétricas de todos os materiais sintetizados observa-se na primeira etapa, de 298 até 485 K, de acordo com a derivada, a perda de moléculas de água sorvida nas amostras, de algum resíduo de etanol usado na lavagem e também da possível perda da molécula de CTA⁺ intercalada.^{78,102} Na segunda etapa de perda de massa, a partir de 485 K para a maioria dos materiais, ocorre a perda da fração orgânica,¹²² terminando em 930 K, como mostram as curvas termogravimétricas derivadas dos materiais, que variam em indicações nas derivadas, em função da complexidade das cadeias pendentes. Por exemplo, para o ciano composto, curva a, nota-se uma grande perda em 780 K, enquanto que para C-RUB-S e C-RUB-N, curvas b e c, essa perda é menos pronunciada. Esses valores de números de moles de grupos orgânicos ancorados obtidos pela termogravimetria são representados por n_{TG} na Tabela 11.

A terceira etapa de perda de massa refere-se à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando ligações siloxano. Essa perda pode ser de difícil atribuição porque pode ocorrer juntamente com a segunda etapa de perda de massa. Estudos realizados com materiais semelhantes mostram que normalmente essa terceira etapa de perda de massa referente à condensação de grupos silanóis pode começar a ocorrer a partir de 850 K.^{27,43}

De uma maneira geral, quanto maior o grau de funcionalização e maior a cadeia orgânica ancorada, maior é a percentagem de perda de massa, e conseqüentemente maior é a temperatura de degradação, como pode ser observado principalmente pela série de materiais funcionalizados com os silanos N, 2N e 3N.¹²³

Os dados da termogravimetria são bem próximos dos valores encontrados através da análise elementar (Tabela 9), e esses resultados são, portanto, complementares. Esse fato é realmente marcante, porque nem sempre existe essa aproximação de valores, devido ao erro associado à termogravimetria. Na maioria dos casos os valores obtidos pela análise elementar são maiores daqueles da termogravimetria e isto se deve, provavelmente, a presença de algum resíduo de CTA⁺ nas amostras, que pode ser diferenciado e quantificado na termogravimetria, como pode ser evidenciado para as amostras C-RUB-CN, C-

RUB-CN_r, C-RUB-S e C-RUB-Sr. Para os outros compostos, essa diferença é muito pequena.

3.3.1.7. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura para alguns materiais funcionalizados sintetizados estão mostradas na Figura 51.

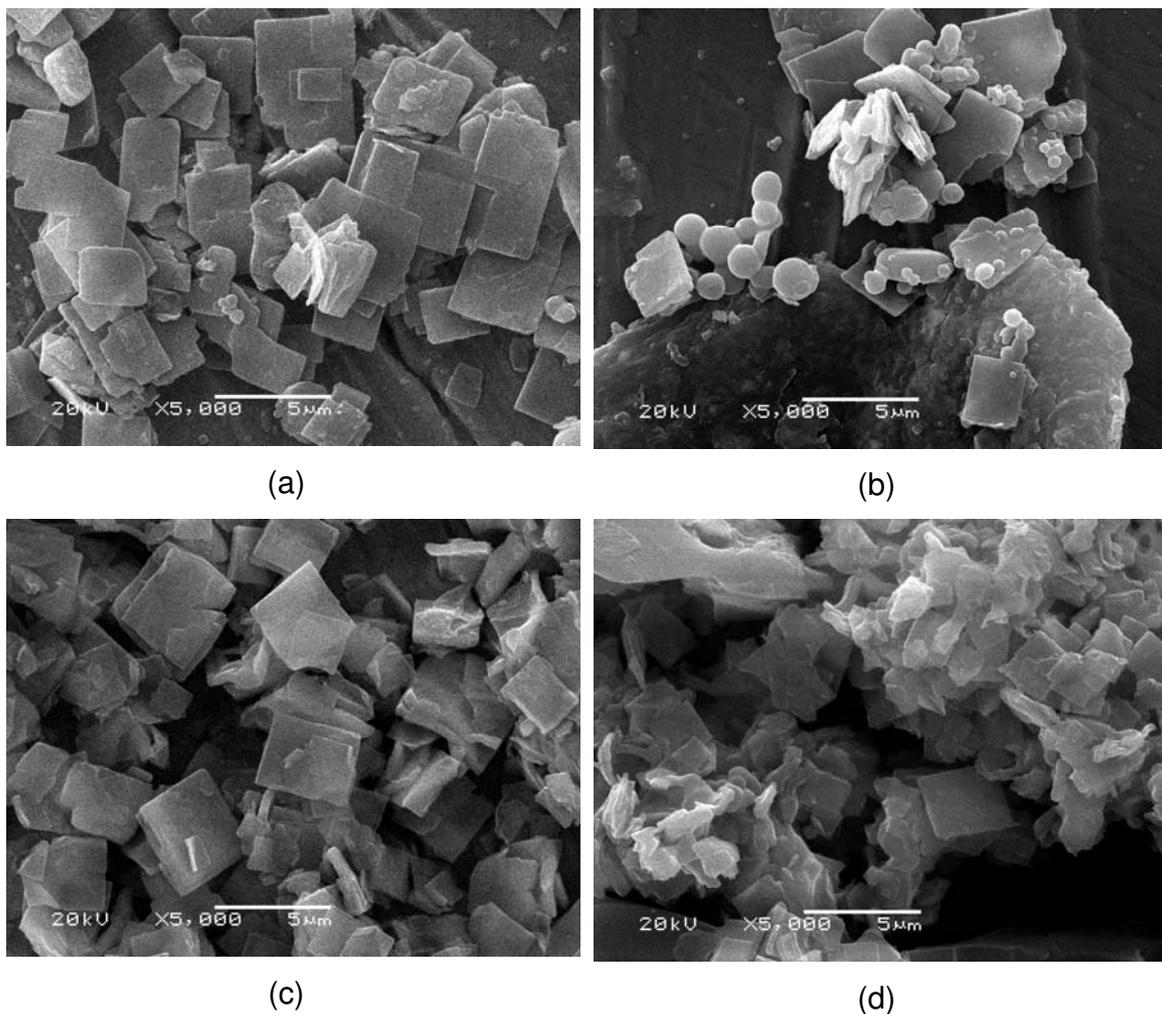


Figura 51. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras C-RUB-CN (a), C-RUB-CN_r (b), C-RUB-3N (c) e C-RUB-U (d).

É possível visualizar a diferença nas amostras comparando os dois métodos estudados através das micrografias. O método de evaporação do

solvente mostra a presença de agregados de partículas esféricas, enquanto que para as amostras funcionalizadas pelo método heterogêneo essas partículas não são visíveis.¹⁰²

Dessa forma, a modificação química da superfície do material pelo método heterogêneo não provoca mudanças expressivas na morfologia dos sólidos. De um modo geral, os compostos mostram a presença de placas, conforme esperado para materiais lamelares.^{14,124}

3.3.2. Funcionalização a partir do H-RUB-18

3.3.2.1. Escolha da metodologia de síntese

Os difratogramas de raios X para os compostos modificados pelos dois métodos com os silanos CN e S são apresentados na Figura 52.

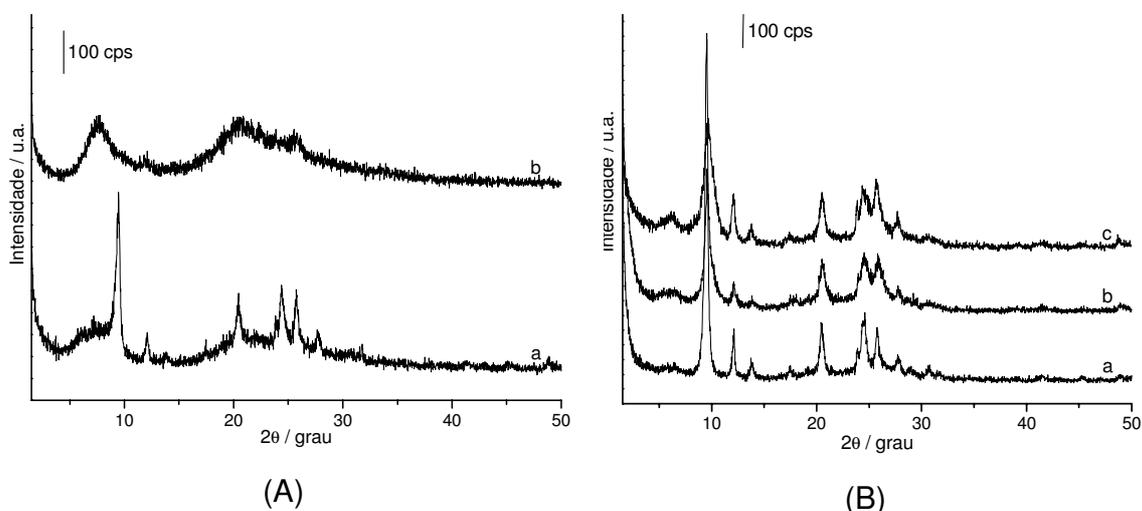


Figura 52. Difratogramas de raios X dos materiais (A) H-RUB-CN (a) e H-RUB-CNr (b) e (B) H-RUB-S sintetizado na primeira (a) e na segunda (b) reações e H-RUB-Sr (c).

Os híbridos inorgânico-orgânicos sintetizados a partir do H-RUB-18 pelo método de evaporação do solvente e com o silano CN apresentaram difratogramas de raios X menos cristalinos do que os obtidos pelo método

heterogêneo, conforme observado para os materiais sintetizados a partir do CTA-RUB-18. Portanto, também para os materiais obtidos a partir do H-RUB-18, o método heterogêneo foi mais eficiente, nesse caso, principalmente porque propiciou a obtenção de um grau de funcionalização maior, de acordo com os dados da análise elementar.

Os compostos lamelares H-RUB-CN e H-RUB-CN_r apresentaram distâncias basais de 1,26 e 1,17 nm (7,00 e 7,58° 2θ), respectivamente. A distância basal do material de partida era de 0,74 nm e esse aumento é relativo à entrada do agente sililante,¹²⁵ representando um indício do ancoramento interlamelar. Nos difratogramas observa-se o segundo pico em 9,61° 2θ (0,92 nm), mostrando que esses materiais obtidos pelo método heterogêneo apresentam duas distâncias basais.¹²⁶

Os difratogramas dos materiais H-RUB-S na primeira e na segunda reações mudaram apenas em intensidade, sendo o da segunda reação menos cristalino, a distância basal é de 1,37 nm (6,30° 2θ), enquanto que para o material H-RUB-Sr a distância basal é de 1,42 nm (6,21° 2θ).

A RMN dos núcleos de ²⁹Si e ¹³C para os materiais modificados com o silano CN estão apresentadas na Figura 53.

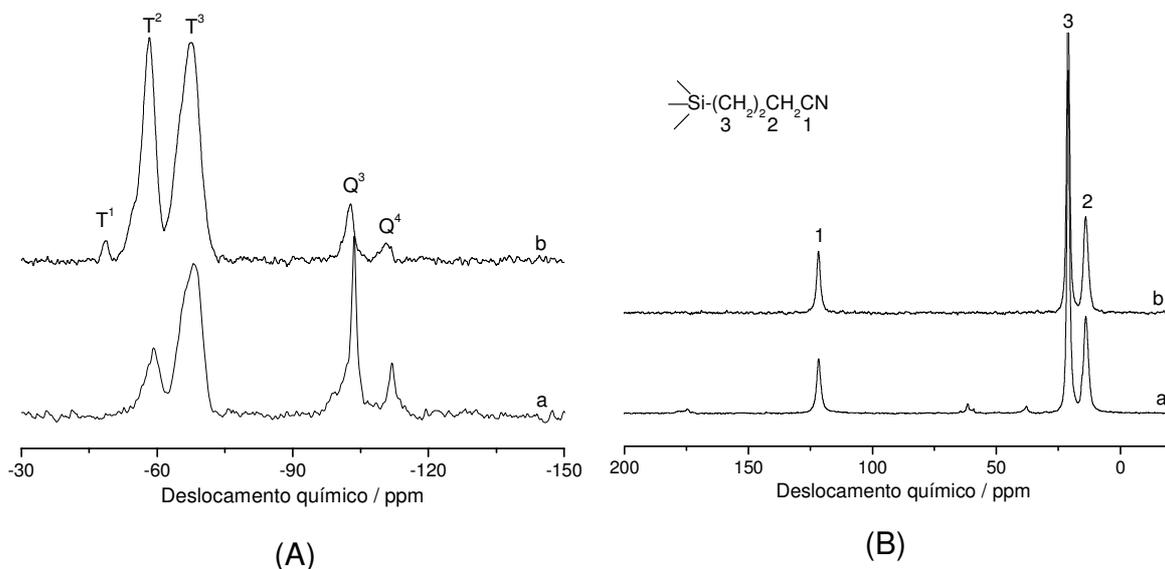


Figura 53. RMN de ²⁹Si (A) e ¹³C (B) para os materiais H-RUB-CN (a) e H-RUB-CN_r (b).

Para estes compostos, a Figura 53 mostra que as sínteses de modificação química da superfície foram bem sucedidas. O aparecimento dos grupos T na RMN de ^{29}Si e também a presença de átomos de carbono do agente sililante mostradas na RMN de ^{13}C , conforme esquema de imobilização, confirmam o ancoramento interlamelar com a formação da ligação covalente.^{107,115} Porém, vale ressaltar que o material obtido através do método heterogêneo apresentou maior grau de funcionalização e cristalinidade.

Os mesmos espectros foram obtidos para os materiais sintetizados com o agente sililante S e podem ser visualizados na Figura 54.

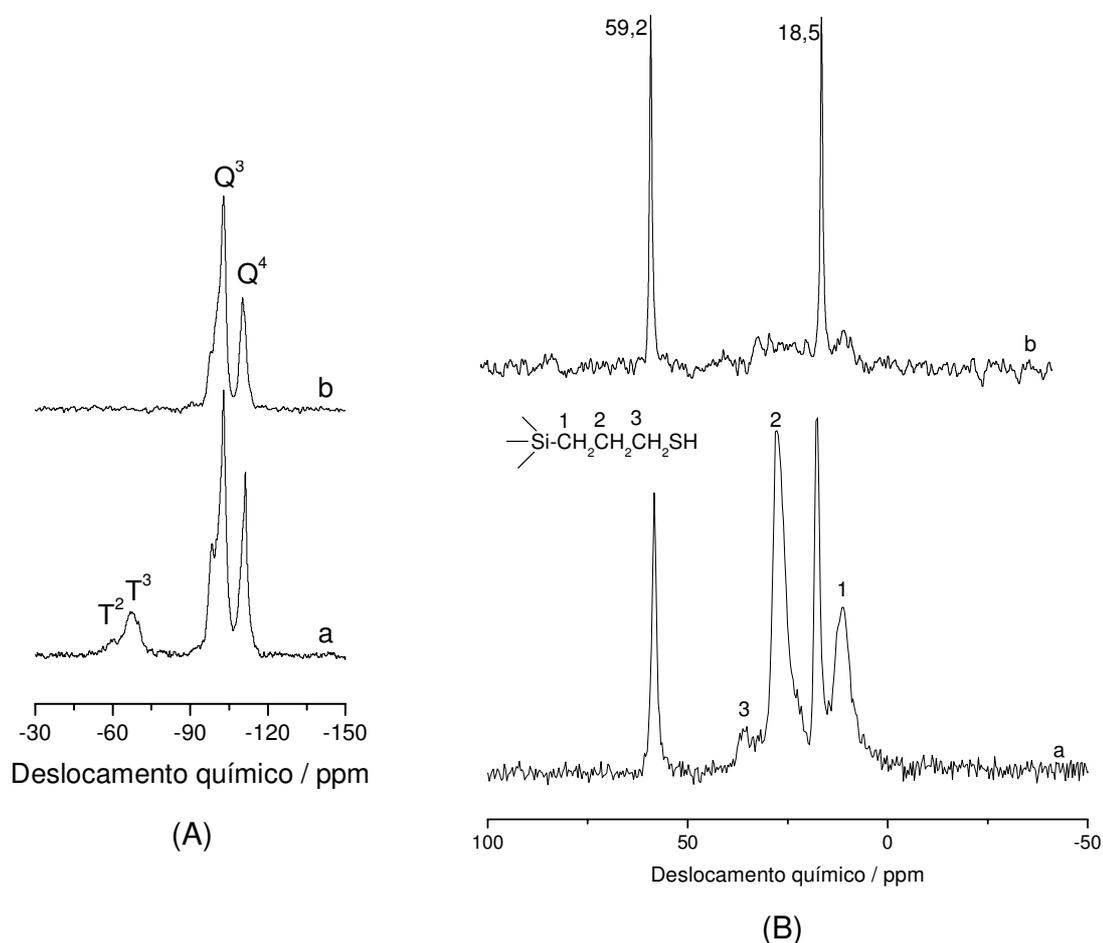


Figura 54. RMN de ^{29}Si (A) e ^{13}C (B) para os materiais H-RUB-S (a, para a segunda reação de funcionalização) e H-RUB-Sr (b).

Para os materiais modificados pelo mercaptopropil, apenas a síntese heterogênea se mostrou eficiente, possibilitando o ancoramento do silano, como pode ser comprovado pelos espectros da Figura 54 A. A RMN de ^{13}C para essas amostras mostrou sinais em 59,2 e 18,5 ppm atribuídos a carbonos do etanol utilizado na lavagem dos materiais obtidos na primeira etapa da reação de modificação.⁷⁸ Na segunda reação, o solvente utilizado foi a acetona, e mesmo assim o etanol permaneceu nas amostras. Além disso, os materiais foram secos em linha de vácuo a 373 K por 7 h e na estufa a 373 K por 48 h e ainda assim o etanol não foi removido. Posterior aquecimento a 423 K não remove o solvente mostrando a forte interação com os grupos silanóis da superfície através de ligação de hidrogênio.

Como consequência, da mesma forma que observado para os materiais funcionalizados a partir do CTA-RUB-18, o método heterogêneo foi mais eficiente também para os materiais obtidos a partir do H-RUB-18, assim, as outras reações foram realizadas através desta metodologia.

3.3.2.2. Análise elementar

A determinação do grau de funcionalização dos materiais sintetizados com base na análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio apresentou os valores mostrados na Tabela 12 referentes a primeira reação.

Os valores da Tabela 12 mostram que o grau de funcionalização dos materiais modificados com o triclorossilano CN foram maiores, como esperado, porque embora os grupos Si-OR sejam reativos, a razão de reação Si-Cl é maior,¹⁰³ tornando mais efetivo o ancoramento. O método heterogêneo se mostrou mais eficiente também na funcionalização a partir do H-RUB-18, como notado quando comparamos os valores de 3,27 e 3,08 para H-RUB-CN e H-RUB-CNr, para os métodos heterogêneo e de evaporação do solvente, respectivamente.

Tabela 12. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores de número de moles calculados de carbono (n_C) e de nitrogênio (n_N) na primeira reação de funcionalização.

| Material | % C | % H | % N | n_C / mmol g⁻¹ | n_N / mmol g⁻¹ |
|-----------------|------------|------------|------------|---|---|
| H-RUB-CN | 16,13 | 2,18 | 4,58 | 3,36 | 3,27 |
| H-RUB-CNr | 15,60 | 2,05 | 4,32 | 3,25 | 3,08 |
| H-RUB-S | 3,20 | 1,16 | 0,08 | 0,88 | - |
| H-RUB-Sr | 1,44 | 1,03 | 0,07 | 0,40 | - |
| H-RUB-U | 2,36 | 1,37 | 1,25 | 0,49 | 0,44 |
| H-RUB-N | 4,57 | 1,87 | 1,62 | 1,27 | 1,16 |
| H-RUB-2N | 4,02 | 2,62 | 1,79 | 0,67 | 0,64 |
| H-RUB-3N | 4,31 | 1,93 | 2,02 | 0,52 | 0,48 |

Para os materiais funcionalizados com o silano S, através das duas metodologias, pode-se comprovar também por esta técnica a eficiência do método heterogêneo e por isso, os outros materiais sintetizados, também neste caso, foram obtidos a partir do mesmo método.

Devido à baixa incorporação, os materiais foram submetidos a uma segunda reação de modificação, nas mesmas condições que a primeira, sendo que os resultados obtidos para a análise elementar estão resumidos na Tabela 13. Para H-RUB-CN não foi necessária a segunda reação, pois a quantidade de grupos imobilizados na primeira reação foi próxima do valor de capacidade máxima de funcionalização.

A favorável segunda reação de funcionalização pode ser ilustrada quando comparamos os valores obtidos de 2,06 e 1,37 mmol g⁻¹ (n_N) em relação à primeira reação, que incorporou 0,44 e 0,88 mmol g⁻¹ para H-RUB-U e H-RUB-S, respectivamente. Esses valores obtidos para o processo de ancoramento

representam uma prova inequívoca da incorporação de agentes sililantes na superfície do material RUB-18.

Tabela 13. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidas por análise elementar e valores de número de moles calculados de carbono (n_C) e de nitrogênio (n_N) na segunda reação de funcionalização.

| Material | % C | % H | % N | $n_C /$ mmol g⁻¹ | $n_N /$ mmol g⁻¹ |
|-----------------|------------|------------|------------|---|---|
| H-RUB-S | 4,93 | 1,52 | 0,57 | 1,37 | - |
| H-RUB-U | 9,89 | 2,81 | 5,71 | 2,06 | 2,04 |
| H-RUB-N | 8,61 | 2,10 | 3,19 | 2,28 | 2,37 |
| H-RUB-2N | 4,30 | 2,94 | 2,42 | 0,72 | 0,86 |
| H-RUB-3N | 10,16 | 3,02 | 4,34 | 1,03 | 1,09 |

É possível observar nas Tabelas 12 e 13 que os valores para n_C e n_N são próximos, mostrando que provavelmente todos os grupos alcóxidos foram hidrolisados, conforme esperado no processo de ancoramento.

3.3.2.3. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os outros compostos funcionalizados a partir do H-RUB-18 são mostrados na Figura 55.

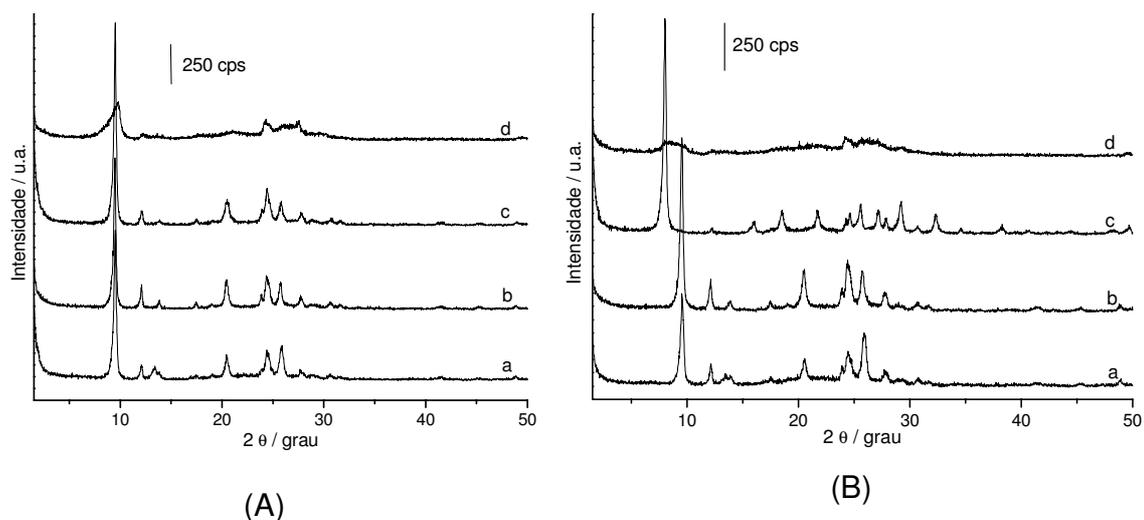


Figura 55. Difratogramas de raios X na primeira (A) e na segunda (B) reações de H-RUB-U (a), H-RUB-N (b), H-RUB-2N (c) e H-RUB-3N (d).

A primeira reação possibilita um aumento no espaço basal, evidenciado pelo deslocamento de $11,87^\circ$ ($0,74$ nm) no H-RUB-18 para $9,61^\circ$ 2θ ($0,92$ nm) nos materiais funcionalizados.

Na segunda etapa da reação de funcionalização observa-se uma mudança na intensidade dos picos, mas não ocorre deslocamento nos valores de 2θ para os materiais H-RUB-U e H-RUB-N, de menor cadeia carbônica. Para os compostos modificados com os silanos 2N e 3N houve um deslocamento dos valores de 2θ para menores valores ($8,05^\circ$ 2θ) que é correspondente a $1,10$ nm, e mesmo nesses casos, a distância basal ainda foi menor do que a obtida para os materiais modificados com os agentes sililantes CN e S. Nesses materiais, conclui-se que o ancoramento deve ter acontecido na parte superficial e não no espaço interlamelar.⁷⁸

Além disso, o etanol utilizado para a lavagem na primeira reação deve ter interagido com alguns grupos silanóis ativos na superfície, por isso os materiais funcionalizados obtidos apresentam o mesmo difratograma do material intercalado com etanol. A lavagem com etanol na primeira etapa dificultou o ancoramento dos agentes sililantes, como será mostrado nos resultados da ressonância magnética nuclear.

3.3.2.4. Ressonância magnética nuclear

Os resultados obtidos para a RMN do núcleo de ^{29}Si dos materiais sintetizados a partir do H-RUB-18 são mostrados na Figura 56.

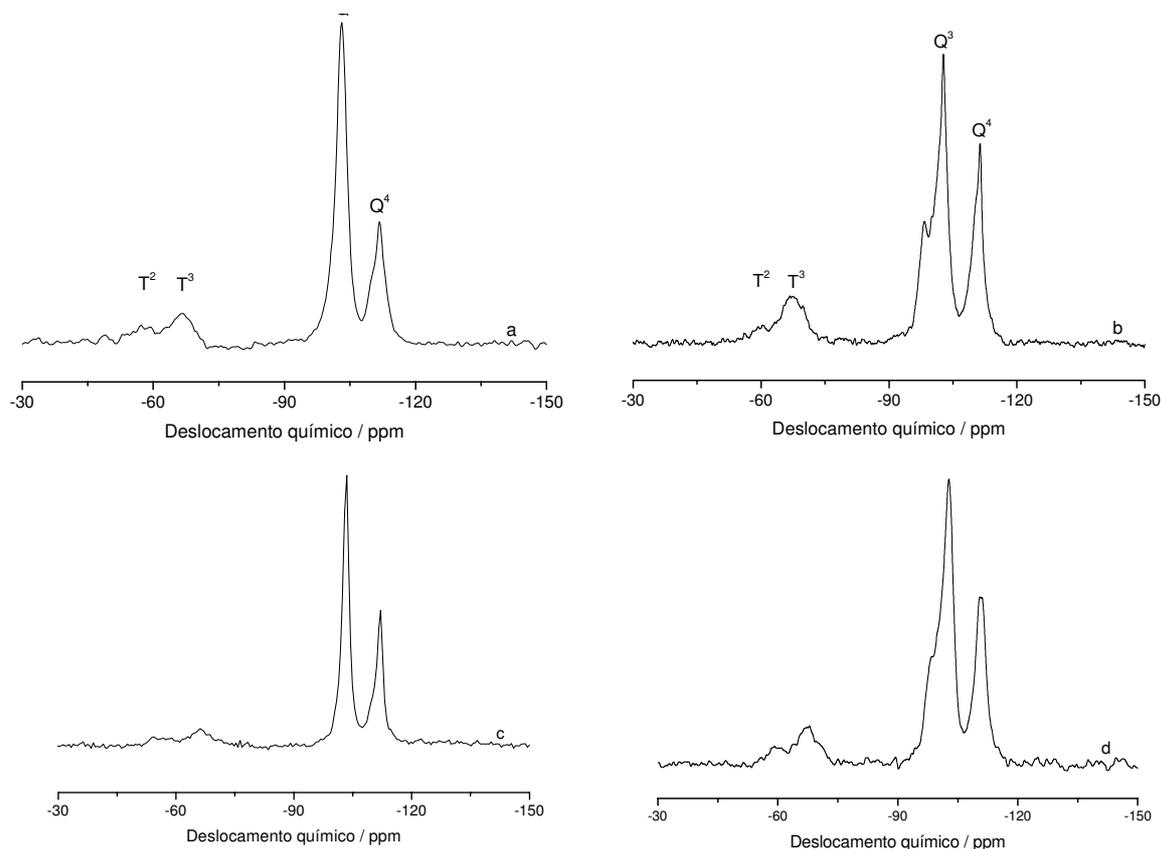


Figura 56. CP-MAS RMN de ^{29}Si para H-RUB-U (a), H-RUB-N (b), H-RUB-2N (c) e H-RUB-3N (d).

Para todos os compostos sintetizados, observa-se nos espectros a região dos grupos T indicando a formação da ligação covalente do agente sililante, o que deve ter acontecido na superfície do silicato como mostra a baixa intensidade dos picos.¹¹⁵ Todos os espectros desses compostos são bem semelhantes. A intensidade dos sinais relativos aos grupos T para esses espectros é menor em comparação aos espectros dos materiais sintetizados a partir do CTA-RUB-18, o que indica o menor grau de funcionalização obtido para os materiais sintetizados a partir do H-RUB-18. Nesses materiais, a distância basal do composto de partida

era menor, o que provavelmente dificultou o ancoramento dos agentes sililantes, que deve ter levado à imobilização na superfície externa da lamela. Esse fato está de acordo com as duas distâncias basais observadas nos difratogramas de raios X. Além disso, conforme destacado anteriormente, a interação entre o etanol e os grupos na superfície do H-RUB-18 é realmente efetiva, pois o etanol não foi eliminado das amostras após tratamento a 423 K.

A Tabela 14 resume os deslocamentos químicos obtidos por CP-MAS RMN do núcleo de ^{29}Si para todos os materiais funcionalizados sintetizados a partir do H-RUB-18.

Tabela 14. Deslocamentos químicos (ppm) obtidos por RMN de ^{29}Si dos materiais funcionalizados.

| Material | T ¹ | T ² | T ³ | Q ³ | Q ⁴ |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| H-RUB-CN | - | -59,2 | -68,2 | -103,7 | -111,9 |
| H-RUB-CNr | -48,9 | -58,2 | -67,7 | -102,9 | -110,6 |
| H-RUB-S | - | -61,0 | -68,3 | -101,5 | -114,0 |
| | | | | -105,9 | |
| H-RUB-Sr | - | - | - | -103,3 | -110,8 |
| H-RUB-U | - | -57,4 | -66,6 | -103,2 | -111,9 |
| H-RUB-N | - | -59,3 | -67,3 | -98,3 | -111,4 |
| | | | | -102,9 | |
| H-RUB-2N | - | -54,5 | -66,4 | -103,4 | -112,1 |
| H-RUB-3N | - | -55,5 | -64,4 | -99,8 | -110,9 |

Os resultados obtidos através da RMN do núcleo de ^{13}C para os mesmos compostos são mostrados na Figura 57.

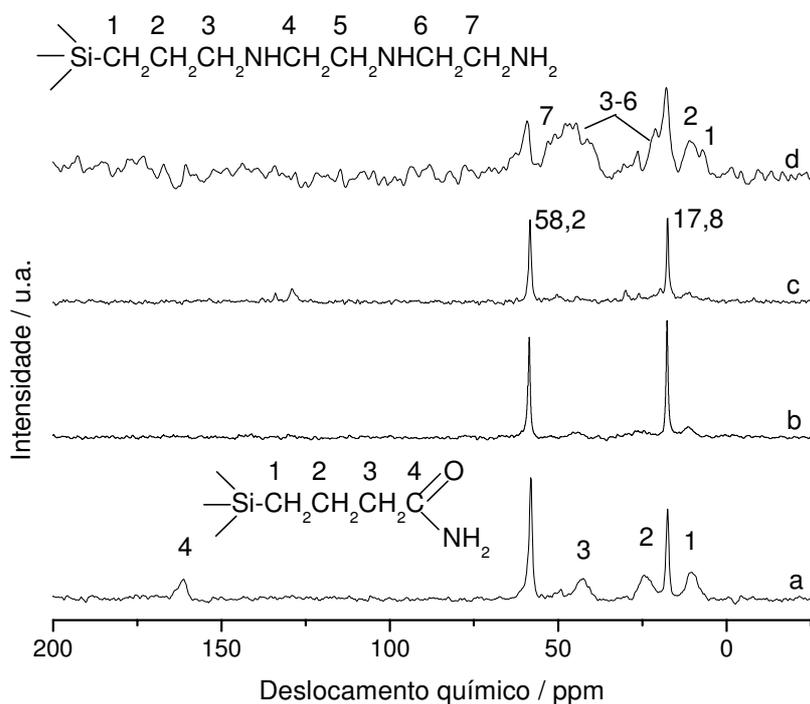


Figura 57. CP-MAS RMN de ^{13}C para H-RUB-U (a), H-RUB-N (b), H-RUB-2N (c) e H-RUB-3N (d).

O espectro do composto H-RUB-U, curva a, indica quatro picos bem definidos, em 10,5 ppm, referente ao carbono ligado diretamente ao silício, o segundo pico em 24,6 ppm do carbono intermediário, o terceiro carbono em 42,8 ppm e o quarto carbono em 161,4 ppm, que é o carbono da carbonila.

Para o composto H-RUB-3N observa-se sinais em 6,9; 11,5; 21,5; 26,9 ppm; um ombro largo em 47,3 ppm e o último sinal em 53,7 ppm e a atribuição está indicada no esquema da estrutura anexada ao espectro.⁷⁸

No espectro de ^{13}C CP-MAS da amostra H-RUB-N, Figura b, não foi possível detectar os sinais de carbono do agente sililante ancorado, mas através da técnica de HPDEC foi possível verificar esses sinais, o que permite também quantificar esses grupos. O espectro é mostrado na Figura 58.

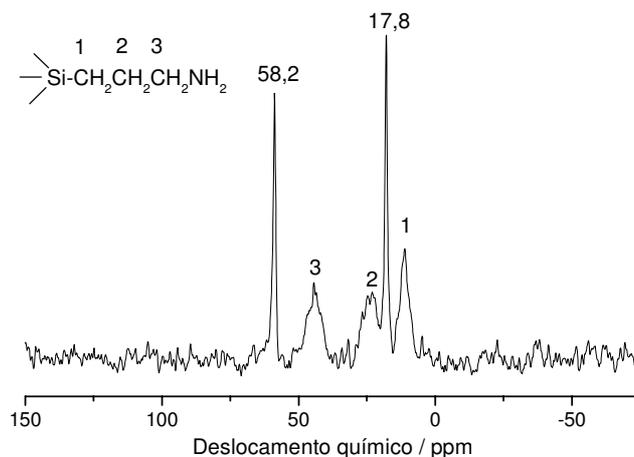


Figura 58. HPDEC RMN de ^{13}C para o material H-RUB-N.

Os sinais dos carbonos do agente sililante aparecem em 10,9; 23,2 e 43,9 ppm, conforme devidamente mostra a atribuição.^{43,78}

Os espectros de CPMAS e HPDEC do material H-RUB-2N não mostraram a ressonância dos carbonos do agente sililante. A RMN de ^{29}Si também mostrou baixa intensidade nos sinais relativos aos grupos T devido à baixa incorporação do silano. Porém, como se nota, em todos os casos os espectros apresentaram sinais em 58,2 e 17,8 ppm que são atribuídos aos átomos de carbono do etanol, que foi utilizado para a lavagem na primeira etapa da reação de funcionalização.¹²⁷

Os materiais obtidos na segunda reação foram secos em linha de vácuo a 373 K por 6 h e em estufa por 48 h a 423 K, e mesmo assim o etanol não foi removido, conforme mencionado anteriormente. O etanol utilizado na lavagem na primeira reação provavelmente está interagindo com os grupos silanóis da superfície, que conseqüentemente não reagiram com o agente sililante. Essa interação também deve ter dificultado o ancoramento do silano na segunda reação. Para o H-RUB-CN não há presença de etanol, pois o grau de funcionalização obtido foi bem próximo da capacidade máxima do material, ou seja, mesmo utilizando etanol para a lavagem, não havia mais grupos silanóis disponíveis para interação. Os híbridos inorgânico-orgânicos sintetizados a partir do CTA-RUB-18 também não apresentaram etanol, pois o grau de funcionalização obtido nesses materiais foi maior e a possível presença do CTA⁺ entre as lamelas,

mesmo após o processo de funcionalização, pode ter impedido a interação com o etanol no processo de lavagem.

A Figura 59 ilustra os espectros de ^{29}Si e ^{13}C do material sintetizado nas mesmas condições experimentais utilizadas para as reações de organomodificação, sem a adição de agentes sililantes.

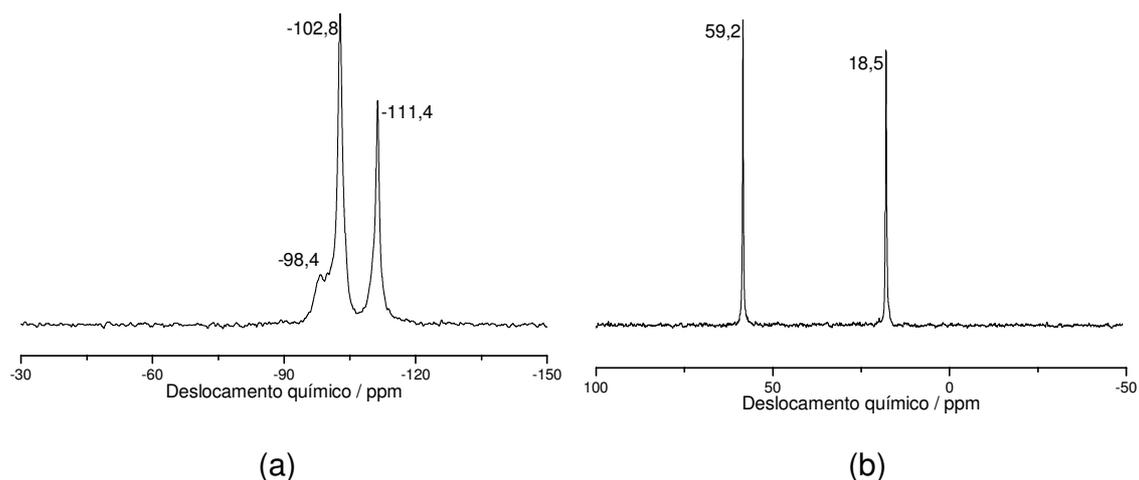


Figura 59. RMN de ^{29}Si (a) e ^{13}C (b) para o material sintetizado nas condições experimentais para a funcionalização.

O espectro de ^{29}Si não apresentou nenhum deslocamento químico na região dos grupos T. Esse fato evidencia o ancoramento do silano nos híbridos obtidos, através da formação de ligação covalente, mesmo que tenha ocorrida na superfície externa da lamela do material de partida. Na RMN do núcleo de ^{13}C é possível verificar a interação entre o material de partida e o etanol, e esses mesmos picos apareceram em todos os materiais funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18, conforme observado na Figura 57. Essa mesma amostra quando lavada diretamente com o solvente tolueno não apresentou nenhum sinal no espectro de ^{13}C .

3.3.2.5. Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais funcionalizados a partir do H-RUB-18 são mostrados na Figura 60.

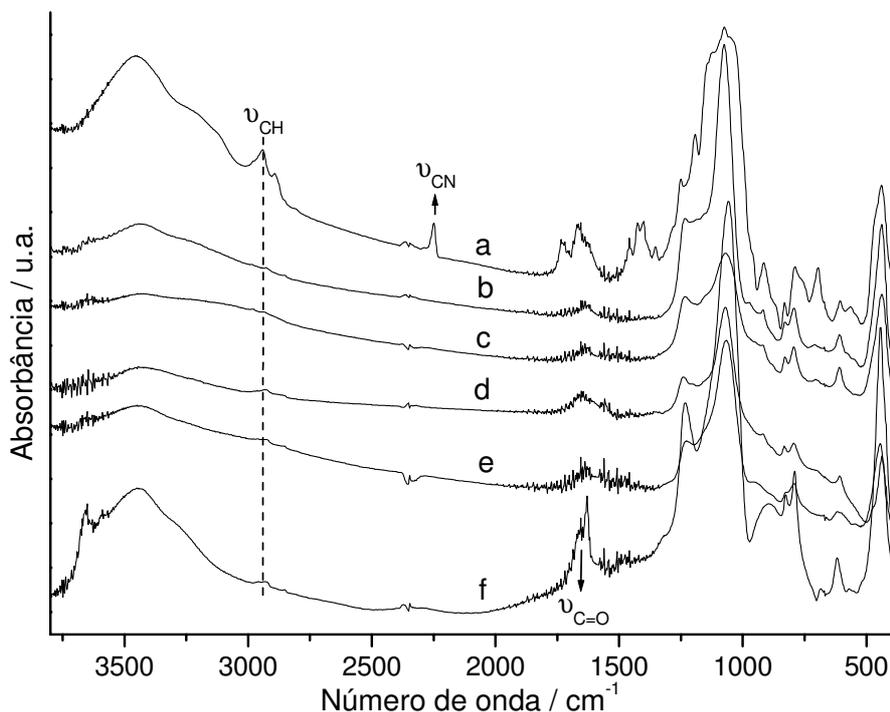


Figura 60. Espectros na região do infravermelho para H-RUB-CN (a), H-RUB-S (b), H-RUB-N (c), H-RUB-2N (d), H-RUB-3N (e) e H-RUB-U (f) sintetizados pelo método heterogêneo.

Os espectros são semelhantes aos obtidos para os materiais funcionalizados a partir do CTA-RUB-18 e as atribuições são feitas da mesma forma. No intervalo de 1000 - 400 cm^{-1} , estão presentes as vibrações estruturais da lamela, que são mantidas após o ancoramento na superfície, semelhantes às que ocorrem para o material de partida, como a banda larga em 1074 cm^{-1} do estiramento assimétrico das ligações siloxanos ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$). A banda fraca em 1637 cm^{-1} é referente aos modos de deformação da água, ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), mostrando a hidratação das amostras.^{116,117}

A banda em aproximadamente 960 cm^{-1} é própria do estiramento da ligação Si-OH ($\nu_{\text{Si-OH}}$), dos silanóis livres presentes na superfície do material. Essa banda é mais intensa no material precursor, como esperado. A banda em 3650 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação de hidrogênio do grupo silanol não aparece indicando a fixação dos agentes sililantes.^{116,117}

A banda de absorção próxima de 2941 cm^{-1} deve-se ao estiramento C-H (ν_{CH}), em 1620 cm^{-1} estão presentes bandas de deformação angular do N-H (δ_{NH}) e em 1240 cm^{-1} observa-se o estiramento C-N (ν_{CN}).^{28,102}

Da mesma maneira, para o material H-RUB-CN, Figura 59 a, a banda em 2241 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da tripla ligação C \equiv N (ν_{CN}), e para o composto H-RUB-U, Figura 59 f, está presente a banda em 1640 cm^{-1} da deformação da carbonila ($\delta_{\text{C=O}}$) do agente sililante ancorado.¹²⁰

3.3.2.6. Termogravimetria

Nas Figuras 61 e 62 podem ser visualizadas as curvas termogravimétricas e derivadas dos híbridos funcionalizados a partir do H-RUB-18 pelo método heterogêneo.

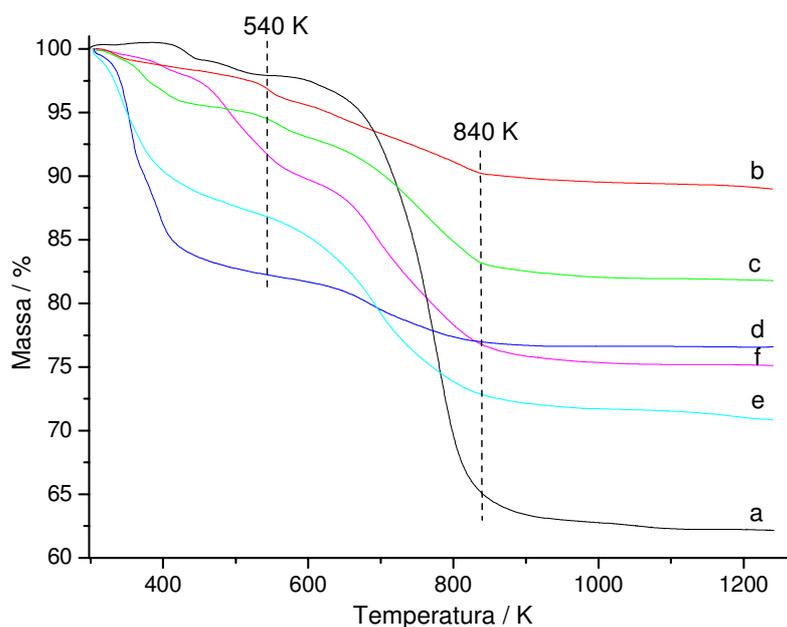
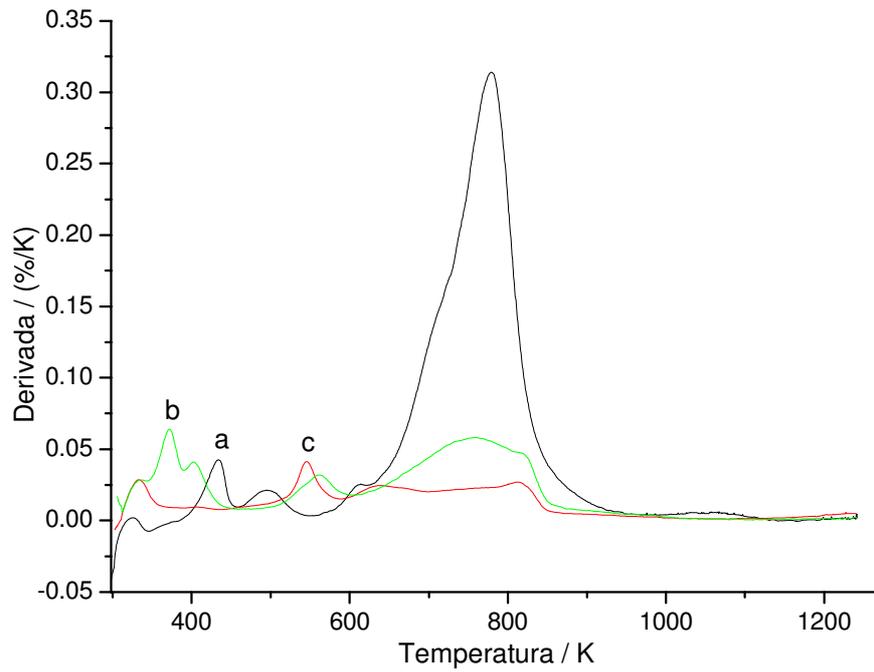
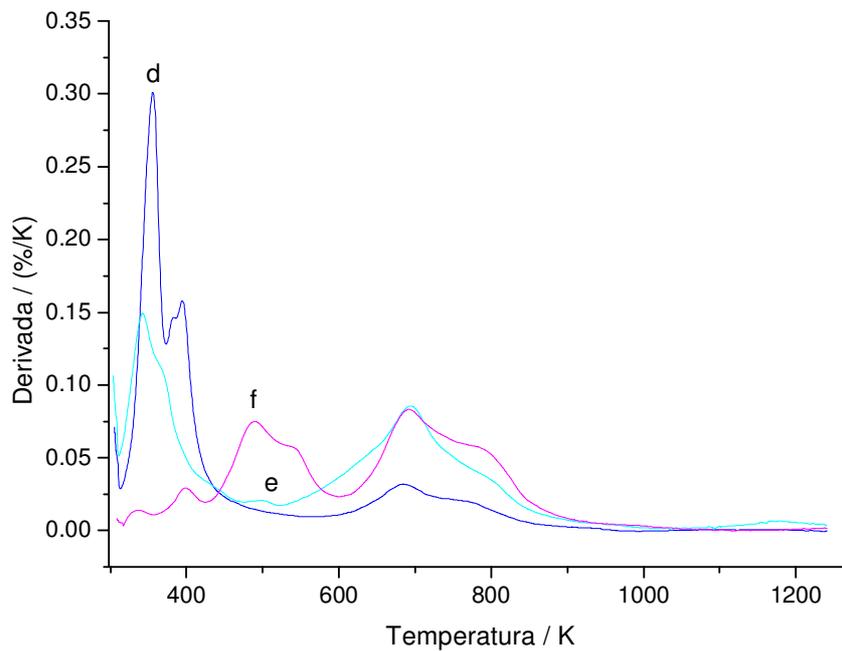


Figura 61. Curvas termogravimétricas para H-RUB-CN (a), H-RUB-S (b), H-RUB-N (c), H-RUB-2N (d), H-RUB-3N (e) e H-RUB-U (f).



(A)



(B)

Figura 62. Curvas termogravimétricas derivadas para (A) H-RUB-CN (a), H-RUB-S (b), H-RUB-N (c) e (B) H-RUB-2N (d), H-RUB-3N (e) e H-RUB-U (f).

Os resultados obtidos para todos os compostos sintetizados estão sumarizados na Tabela 15, através dos valores de perda de massa devido à decomposição térmica que ocorre com o aumento gradual da temperatura de aquecimento.

Tabela 15. Percentuais de perdas de massa (Δm), intervalo de temperatura (ΔT) e número de moles calculados por termogravimetria (n_{Tg}).

| Material | (Δm) / % | (ΔT) / K | n_{Tg} / mmol g ⁻¹ |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| H-RUB-CN | 35,09 | 540-850 | 3,65 |
| H-RUB-CNr | 36,50 | 545-860 | 3,80 |
| H-RUB-S | 8,97 | 520-850 | 1,19 |
| H-RUB-Sr | 4,22 | 515-850 | 0,56 |
| H-RUB-N | 13,74 | 520-850 | 2,37 |
| H-RUB-2N | 17,66 | 420-800 | 1,69 |
| H-RUB-3N | 15,62 | 530-870 | 1,09 |
| H-RUB-U | 23,24 | 530-890 | 2,30 |

Para os compostos, na primeira etapa de decomposição, de 298 até aproximadamente 420 K, como mostra a derivada, ocorre perda de moléculas de água sorvidas nas amostras, e de algum resíduo de etanol usado na lavagem. Na segunda etapa de perda de massa, a partir de 420 K, ocorre a decomposição da fração orgânica, terminando em 890 K.¹²¹ A condensação de grupos silanóis remanescentes na superfície que não reagiram com agentes sililantes inicia-se a partir de 850 K.¹²⁸

Da mesma forma como foi observado para os outros híbridos sintetizados a partir do CTA-RUB-18, quanto maior o grau de funcionalização e da cadeia orgânica covalentemente ligada na superfície, maior é a percentagem de perda de massa e a temperatura de decomposição.^{53,122} Esses resultados da termogravimetria são comparáveis aos obtidos através da análise elementar, conforme constam nas Tabelas 12 e 13.

3.3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de alguns materiais híbridos funcionalizados obtidos a partir do H-RUB-18 são mostradas na Figura 63.

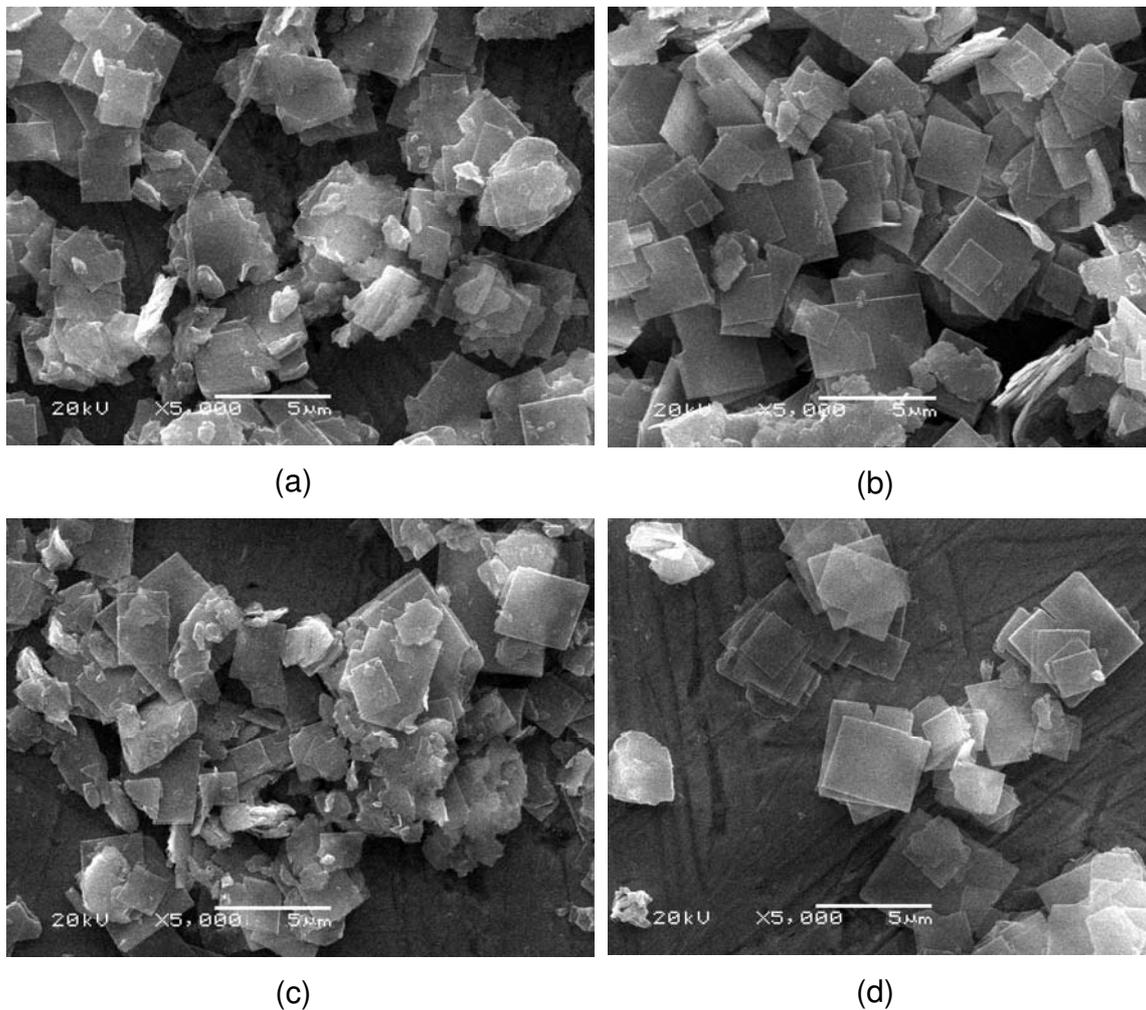


Figura 63. Micrografias eletrônicas de varredura dos compostos H-RUB-S (a), H-RUB-Sr (b), H-RUB-N (c) e H-RUB-U (d).

As imagens mostram partículas referentes a cada estrutura obtida e indicam formatos constantes e distribuições regulares de tamanhos de cristalitos, que são características próprias de materiais lamelares.

Como conseqüência, os métodos utilizados na preparação destes híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados não provocaram mudanças na morfologia

do composto precursor, da mesma forma que foi observado para os híbridos inorgânico-orgânicos obtidos a partir do CTA-RUB-18.¹²⁴

Capítulo 4

Aplicações

4.1. Sorção de metais

A sorção de metais é de extrema importância em ciência e tecnologia e nos vários processos industriais como, por exemplo, separação de misturas, catálise, purificação de águas e no tratamento de efluentes industriais. Geralmente, o enfoque inicial nesse tipo de pesquisa é acadêmico para depois seguir o caminho tecnológico.¹²⁹

O processo de sorção consiste na interação de uma espécie denominada sorvato com outra denominada sorvente, que contém sítios potenciais para interação.¹³⁰ Esta interação pode ocorrer na interface sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás etc, através de interações fracas do tipo van der Waals ou através de ligações iônicas e covalentes entre as espécies, caracterizando as formas de sorção da seguinte forma:^{79,130}

a) sorção física: ocorre quando uma espécie é sorvida na superfície externa de um sólido através das interações fracas descritas,

b) sorção química: caracteriza-se pela associação química direta entre íons ou moléculas na fase sólida e

c) troca iônica: em que os metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do sólido.

A sorção em solução é um processo mais complicado que sorção gás-sólido, devido às interações adicionais envolvidas no sistema como interações matriz/solvente, solvente/solvente e solvente/sorvato, as quais devem ser consideradas, quando se analisam sistemas desse tipo.^{129,130}

As isotermas de sorção são modelos matemáticos usados para descrever quantitativamente a sorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes, cujos resultados obtidos indicam se as matrizes são potencialmente favoráveis à sorção de cátions metálicos em solução, o que pode depender, no presente caso, do teor de imobilização do agente sililante na matriz inorgânica. A capacidade de sorção de cátions metálicos por materiais funcionalizados com agentes sililantes, que apresentem centros básicos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, entre outros, tem sido muito estudada ultimamente.^{131,132}

A quantidade de átomos com pares de elétrons livres disponíveis nas cadeias orgânicas covalentemente ancoradas determina a ação complexante sobre os cátions dispersos em solução.⁷⁵ Vários ligantes contendo centros básicos complexantes podem ser explorados, sendo que podem ser desenvolvidos novos ligantes e uma combinação de diversos centros básicos, obtendo-se cadeias complexas, e sítios que podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentada.

A capacidade de sorção é obtida através da diferença entre as concentrações inicial e final do sorvato em solução. Considerando as quantidades sorvidas N_f (mmol g⁻¹ de sorvente) calculadas através da expressão:¹²⁹⁻¹³³

$$N_f = (n_i - n_s)/m \quad (\text{Eq. 5})$$

em que n_i e n_s são os números de moles dos cátions no início e em equilíbrio na solução, sendo m a massa do material em grama.

Através de n_s é possível calcular o valor de C_s , que é a concentração do cátion sobrenadante no equilíbrio (mmol dm⁻³), e então os gráficos de N_f em função de C_s representam as isotermas de sorção.

As isotermas de sorção podem se apresentar de diversas formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de sorção de um determinado sistema. As isotermas mais utilizadas na modelagem de sistemas de sorção são: Langmuir,^{75,134} Freundlich¹³⁵ e Brunauer, Emmet, Teller (BET),^{130,136} que é principalmente utilizado para a sorção de gases. Existe ainda o modelo de Langmuir-Freundlich.^{80,137} Neste trabalho foram estudados os modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich para o adequado ajuste dos dados experimentais.

A análise da isoterma de sorção através da aplicação dos modelos determina a quantidade de soluto que foi sorvida pelo material em função da sua concentração no processo de equilíbrio.

O modelo descrito por Langmuir se refere à sorção de gases e um comportamento ideal na interface sólido/gás, ou seja, em monocamada. Neste modelo as moléculas gasosas são sorvidas em sítios distribuídos de forma homogênea na superfície. A sorção é máxima quando há recobrimento monomolecular da superfície do sorvente, de modo que cada sítio interage com apenas uma espécie gasosa. No modelo, admite-se que a energia da espécie sorvida é a mesma em todos os sítios e que não sofre influências externas. Portanto, este modelo é ideal e não avalia efeitos importantes como energias de solvatação e superfícies heterogêneas com diferentes sítios de sorção.^{53,79,134} Em sistemas reais é comum a obtenção de isotermas que não seguem o padrão ideal de Langmuir.

4.1.1. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich sugere que a energia de sorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto.¹³⁵ Este modelo pode ser derivado teoricamente ao se considerar que esse decréscimo na energia ocorre devido à heterogeneidade das superfícies reais,^{53,135} por exemplo, e pode ser expresso pela equação 6, e a forma linearizada pela equação 7:

$$N_f = K_F C_S^{1/n} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\log N_f = 1/n \log C_S + \log K_F \quad (\text{Eq. 7})$$

sendo N_f e C_S definidos anteriormente; K_F é uma constante relacionada com a capacidade de sorção e n é uma constante relacionada com a intensidade de sorção.

Os valores de K_F e n podem ser obtidos através do gráfico linear de $\log N_f$ em função de $\log C_S$, onde o coeficiente angular é $1/n$ e o coeficiente linear é igual a $\log K_F$.

4.1.2. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Esse modelo^{78,102} é expresso pela equação 8, e a forma linearizada pela equação 9:

$$\frac{N_f}{N_S} = \frac{b C_S^{1/n}}{1 + b C_S^{1/n}} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\frac{(C_S)^{1/n}}{N_f} = \frac{1}{N_S b} + \frac{(C_S)^{1/n}}{N_S} \quad (\text{Eq. 9})$$

em que N_f , C_S e n têm o mesmo significado da Equação de Freundlich; N_S é o número máximo de moles para a formação da monocamada e b é uma constante de equilíbrio relacionada com a afinidade entre o soluto e a superfície.

O parâmetro N_S representa quantitativamente a capacidade máxima de sorção da superfície quimicamente modificada.

A forma linearizada da isoterma, $(C_S/N_f)^{1/n}$ em função de $C_S^{1/n}$, é representada por uma reta de coeficiente angular $1/N_S$ e linear $1/(N_S b)$. Este

modelo relaciona os parâmetros das equações de Freundlich e de Langmuir permitindo obter os parâmetros de Langmuir, importantes para aplicação na isoterma modificada de Langmuir que avalia os dados obtidos através da microcalorimetria.

4.2. Isotermas de cobre, níquel e cobalto e aplicação dos modelos

Os números de moles de cátions sorvidos diretamente nos compostos lamelares Na-RUB-18, H-RUB-18 e CTA-RUB-18 resultaram em valores desprezíveis, como já verificado anteriormente,^{27,43} mostrando a necessidade da organofuncionalização para posterior sorção de cátions.

A incorporação covalente dos diferentes agentes sililantes com átomos coordenantes de nitrogênio e oxigênio na superfície inorgânica do material RUB-18, permitiu a obtenção de centros básicos de Lewis disponíveis nas cadeias pendentes ancoradas. Estes centros são potencialmente úteis nos efeitos interativos com os cátions metálicos cobre, níquel e cobalto, quando dissolvidos em solução, que agem como ácidos de Lewis.⁷⁵ No processo de sorção ocorre formação de complexos com os metais divalentes, que se coordenam através dos pares de elétrons disponíveis presentes nos átomos de nitrogênio ou oxigênio, das cadeias pendentes.

O efeito complexante dos materiais modificadas com os agentes sililantes N, 2N, 3N, CN e U, foi avaliado no processo de sorção dos cátions mencionados. Dessa forma, conforme descrito anteriormente, os materiais sintetizados permaneceram em contato com várias soluções aquosas metálicas de diferentes concentrações. A quantidade de íons metálicos presentes em solução após a sorção foi determinada através da espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES).

Os valores da concentração de íons sobrenadante no equilíbrio (C_s) permitiu o cálculo dos números de moles fixos do metal nas superfícies (N_f) e as isotermas de sorção dos íons para o material modificado H-RUB-U são mostradas na Figura 64. Todas as isotermas obtidas seguiram esse mesmo comportamento,

variando em relação à intensidade de sorção, com exceção das isotermas obtidas para os materiais modificados com o silano CN, como mostra a Figura 65.

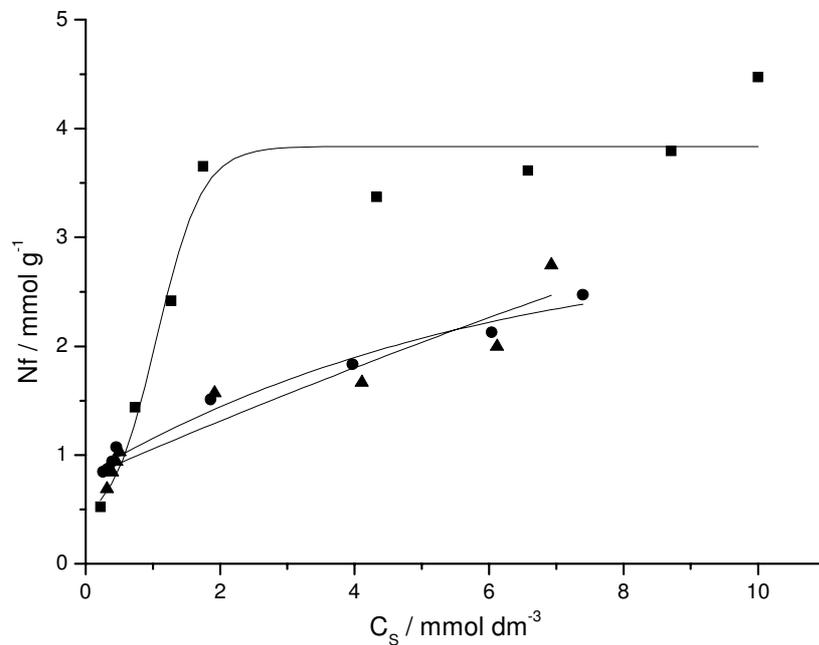


Figura 64. Isoterma de interação de Cu^{2+} (●), Ni^{2+} (■) e Co^{2+} (▲) com H-RUB-U.

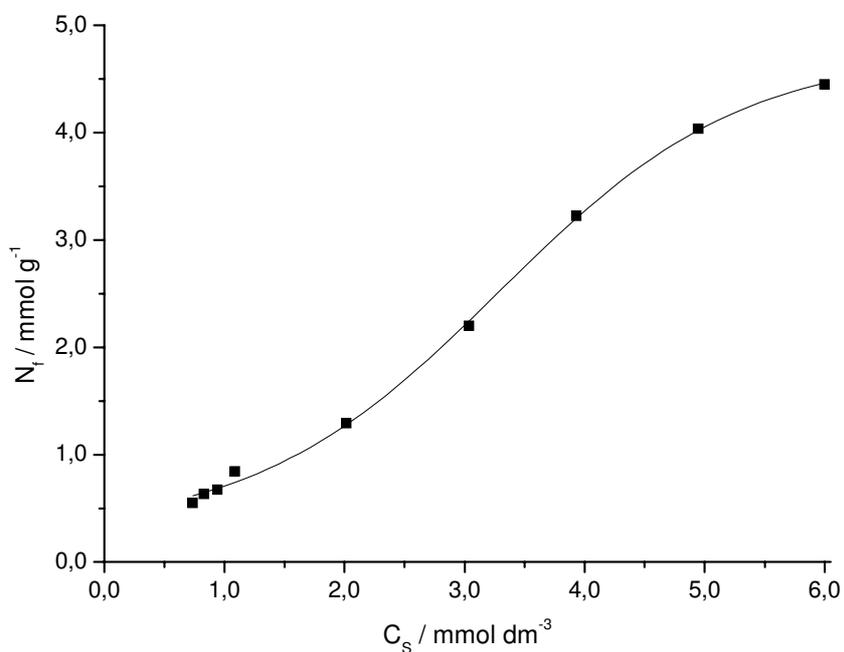


Figura 65. Isoterma de interação de Cu^{2+} com H-RUB-CN.

As isotermas obtidas foram aplicadas aos modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich e os resultados são apresentados nas Tabelas 16 e 17 para os materiais funcionalizados, a partir do CTA-RUB-18 e do H-RUB-18, respectivamente.

Tabela 16. Resultados das isotermas de sorção de M^{2+} (Cu, Ni e Co) com os materiais modificados quimicamente obtidos a partir do CTA-RUB-18, segundo os modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich, sendo N_f o número de moles fixos; N_S a máxima sorção; b , n e K_F constantes relacionadas com o equilíbrio, intensidade e capacidade de sorção, respectivamente, e R^2 o coeficiente de determinação.

| Material | Freundlich | | | | Langmuir-Freundlich | | | |
|----------|------------|-------|------|--------|-------------------------------|-------------------------------|------|--------|
| | M^{2+} | K_F | n | R^2 | N_f mmol g ⁻¹ | N_S mmol g ⁻¹ | b | R^2 |
| C-RUB-N | Cu | 0,781 | 1,36 | 0,9819 | 3,83 | 3,86 | 0,28 | 0,9385 |
| | Ni | 2,758 | 2,74 | 0,8711 | 2,52 | 2,54 | 1,33 | 0,9664 |
| | Co | 0,786 | 1,42 | 0,9649 | 3,14 | 3,28 | 0,35 | 0,9129 |
| C-RUB-3N | Cu | 1,509 | 3,07 | 0,9844 | 1,83 | 1,83 | 1,74 | 0,9907 |
| | Ni | 1,363 | 3,22 | 0,9896 | 1,67 | 1,70 | 1,93 | 0,9941 |
| | Co | 1,242 | 3,19 | 0,9953 | 1,65 | 1,66 | 1,90 | 0,9986 |
| C-RUB-CN | Cu | 0,737 | 0,95 | 0,9969 | 5,69 | - | - | - |
| | Ni | 0,706 | 0,99 | 0,9986 | 5,60 | - | - | - |
| | Co | 0,717 | 0,98 | 0,9991 | 5,19 | - | - | - |
| C-RUB-U | Cu | 2,665 | 3,44 | 0,9951 | 2,10 | 2,11 | 1,80 | 0,9916 |
| | Ni | 0,311 | 3,21 | 0,9886 | 2,10 | 2,10 | 0,22 | 0,9932 |
| | Co | 2,556 | 2,90 | 0,9789 | 2,05 | 2,08 | 2,02 | 0,9989 |

Tabela 17. Resultados das isotermas de sorção de M^{2+} (Cu, Ni e Co) com os materiais modificados quimicamente obtidos a partir do H-RUB-18, segundo os modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich, sendo N_f o número de moles fixos; N_s a máxima sorção; b , n e K_F constantes relacionadas com o equilíbrio, intensidade e capacidade de sorção, respectivamente, e R^2 o coeficiente de determinação.

| Material | M^{2+} | Freundlich | | | Langmuir-Freundlich | | | |
|-----------|----------|------------|------|--------|-------------------------------|-------------------------------|------|--------|
| | | K_F | n | R^2 | N_f mmol g ⁻¹ | N_s mmol g ⁻¹ | b | R^2 |
| H-RUB-N | Cu | 2,104 | 2,28 | 0,9841 | 2,20 | 2,24 | 1,57 | 0,9669 |
| | Ni | 2,016 | 2,14 | 0,9576 | 2,30 | 2,34 | 1,22 | 0,9886 |
| | Co | 1,149 | 3,16 | 0,9719 | 1,57 | 1,57 | 2,06 | 0,9966 |
| H-RUB-3N | Cu | 0,909 | 2,86 | 0,9882 | 1,62 | 1,69 | 1,22 | 0,9951 |
| | Ni | 0,871 | 4,83 | 0,9524 | 1,28 | 1,28 | 3,10 | 0,9953 |
| | Co | 0,744 | 4,59 | 0,9349 | 1,23 | 1,28 | 2,67 | 0,9911 |
| H-RUB-CN | Cu | 0,789 | 1,03 | 0,9991 | 4,55 | - | - | - |
| | Ni | 0,757 | 0,96 | 0,9994 | 4,34 | - | - | - |
| | Co | 0,806 | 1,01 | 0,9991 | 3,91 | - | - | - |
| H-RUB-CNr | Cu | 0,748 | 0,98 | 0,9993 | 4,25 | - | - | - |
| | Ni | 0,753 | 0,98 | 0,9997 | 4,04 | - | - | - |
| | Co | 0,775 | 0,98 | 0,9996 | 3,70 | - | - | - |
| H-RUB-U | Cu | 1,289 | 3,05 | 0,9787 | 1,55 | 1,57 | 2,28 | 0,9992 |
| | Ni | 1,489 | 1,98 | 0,9611 | 2,80 | 2,83 | 8,55 | 0,9898 |
| | Co | 1,175 | 2,84 | 0,9693 | 1,54 | 1,59 | 2,03 | 0,9967 |

O valor absoluto para a máxima capacidade de sorção está representado por N_f ou N_s nas Tabelas 16 e 17, conseqüentemente, analisando esses valores absolutos, as maiores capacidades para a sorção de íons foram obtidas pelos materiais modificados sintetizados a partir do CTA-RUB-18, na seguinte ordem: C-

RUB-N > C-RUB-U > C-RUB-3N. Para os materiais modificados obtidos a partir do H-RUB-18 a capacidade de sorção foi ligeiramente menor, mas em geral, foi observada a mesma ordem: H-RUB-N > H-RUB-U > H-RUB-3N.

Os materiais que apresentaram maiores valores de sorção foram aqueles que imobilizaram maior quantidade de centros básicos ancorados,¹³⁸ de acordo com os resultados obtidos através da análise elementar.

Os resultados obtidos para as isotermas ajustadas aos dois modelos de sorção, através dos valores para N_f ou N_S , para os sistemas ajustados aos modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich, respectivamente, os valores de n_N obtidos através da análise elementar e a relação entre esses dados, estão relacionados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados obtidos para a funcionalização e para a sorção de metais através dos valores de grau de funcionalização (n_N) e de N_S máxima sorção e a relação N_S/n_N .

| Material | $n_N / \text{mmol g}^{-1}$ | M^{2+} | $N_S / \text{mmol g}^{-1}$ | N_S/n_N |
|----------|----------------------------|----------|----------------------------|-----------|
| C-RUB-N | 2,60 | Cu | 3,86 | 1,48 |
| | | Ni | 2,54 | 0,97 |
| | | Co | 3,28 | 1,26 |
| C-RUB-3N | 0,81 | Cu | 1,83 | 2,26 |
| | | Ni | 1,70 | 2,10 |
| | | Co | 1,66 | 2,05 |
| C-RUB-CN | 3,54 | Cu | 5,69* | 1,61 |
| | | Ni | 5,60* | 1,58 |
| | | Co | 5,19* | 1,46 |
| C-RUB-U | 2,03 | Cu | 2,11 | 1,04 |
| | | Ni | 2,10 | 1,03 |
| | | Co | 2,08 | 1,02 |

| Material | $n_N / \text{mmol g}^{-1}$ | M^{2+} | $N_S / \text{mmol g}^{-1}$ | N_S/n_N |
|-----------------|--|----------------------------|--|-----------------------------|
| H-RUB-N | 2,37 | Cu | 2,24 | 0,95 |
| | | Ni | 2,34 | 0,99 |
| | | Co | 1,57 | 0,66 |
| H-RUB-3N | 1,09 | Cu | 1,69 | 1,55 |
| | | Ni | 1,28 | 1,17 |
| | | Co | 1,28 | 1,17 |
| H-RUB-CN | 3,27 | Cu | 4,55* | 1,39 |
| | | Ni | 4,34* | 1,32 |
| | | Co | 3,91* | 1,19 |
| H-RUB-CNr | 3,08 | Cu | 4,25* | 1,39 |
| | | Ni | 4,04* | 1,31 |
| | | Co | 3,70* | 1,20 |
| H-RUB-U | 0,44 | Cu | 1,57 | 3,57 |
| | | Ni | 2,83 | 6,43 |
| | | Co | 1,59 | 3,61 |

* Valores referentes ao N_f

A relação n_N/N_S , na tabela, representa um valor normalizado pela quantidade de grupos sorventes em cada material, e mostra, portanto, que ocorre uma inversão na ordem de sorção: os materiais que apresentam maior capacidade relativa aos grupos na superfície para a sorção de metais foram os que imobilizaram menores quantidades de centros básicos, como refletem claramente os valores normalizados obtidos para C-RUB-3N e H-RUB-U. Para os outros compostos, essa relação se aproxima da unidade.

De acordo com a relação n_N/N_S o material que apresentou maior eficácia na sorção dos cátions metálicos foi o híbrido inorgânico-orgânico H-RUB-U, seguido do C-RUB-3N, que apresentam três grupos quelantes na estrutura orgânica quimicamente ancorada.

A ordem de sorção para os cátions foi $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$, em geral, seguindo a série de Irving-Williams,¹³⁹ embora alguns resultados sejam muito próximos entre si.

Os parâmetros referentes aos processos de sorção entre as superfícies e os íons metálicos, como o número de íons, em moles, necessários para a formação da monocamada sobre a superfície do material (N_s) e a respectiva constante de equilíbrio relacionada ao processo de sorção (b), que são obtidos através das linearizações das isotermas através do modelo de Langmuir-Freundlich, são muito importantes a serem considerados em quaisquer processos de sorção.

As linearizações das isotermas de Freundlich, como mostra a Figura 66, são obtidas através da equação já descrita e permitem a obtenção dos parâmetros K_F e n , que são fundamentais para a linearização da isoterma de Langmuir-Freundlich, mostrada na Figura 67.

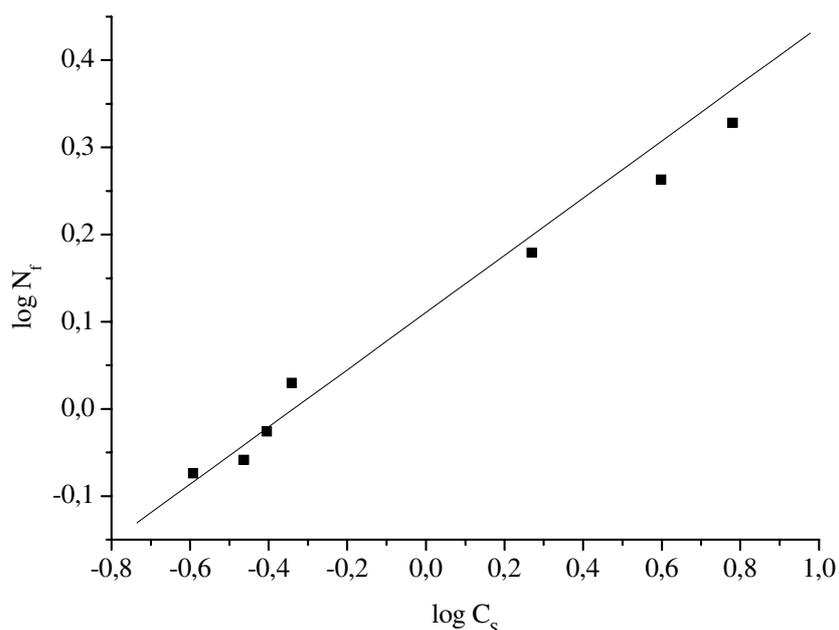


Figura 66. Isoterma de sorção de Cu^{2+} em H-RUB-U ajustada ao modelo de Freundlich.

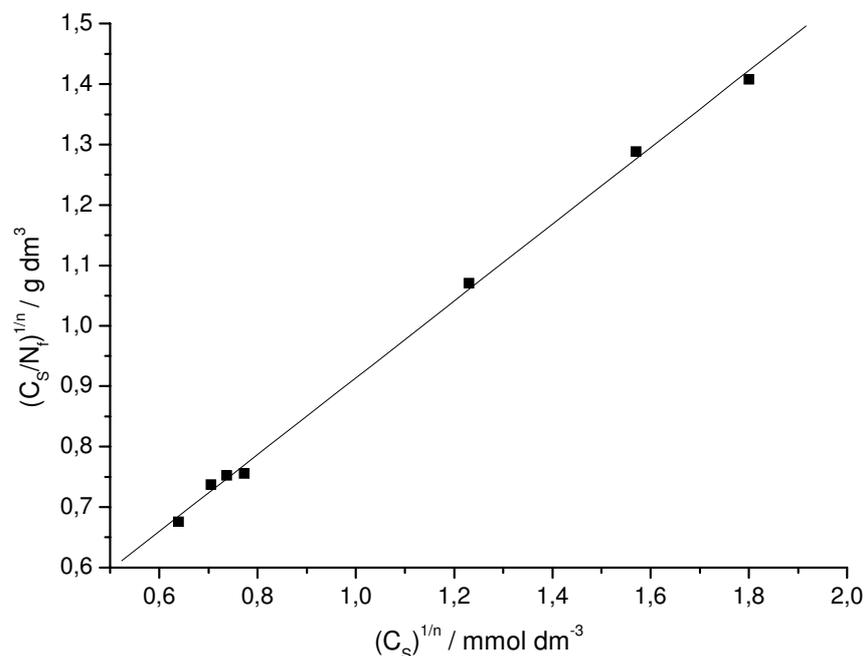


Figura 67. Isoterma de Cu^{2+} em H-RUB-U ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Aqui foram apresentados esses exemplos, muito embora, as isotermas linearizadas obtidas para os outros materiais seguiram o mesmo comportamento.

As isotermas dos materiais funcionalizados com o silano CN apresentaram comportamentos diferentes e a linearização adequada foi obtida somente a partir da aplicação do modelo de Freundlich. A aplicação do modelo de Langmuir-Freundlich, como mostra o ajuste na Figura 68, não permitiu a obtenção dos parâmetros para quantificação do processo de sorção.

Para os ciano materiais apenas o modelo de Freundlich aproximou mais os valores experimentais a uma reta, e pode, em princípio, ser explicado pela heterogeneidade de superfícies.¹³⁵ Outro fator importante é a disponibilidade dos sítios para a sorção de metais, que nesse caso, o par de elétrons do nitrogênio da nitrila poderia não estar disponível inicialmente, e dessa maneira, dificultando o acesso dos cátions no processo interativo.

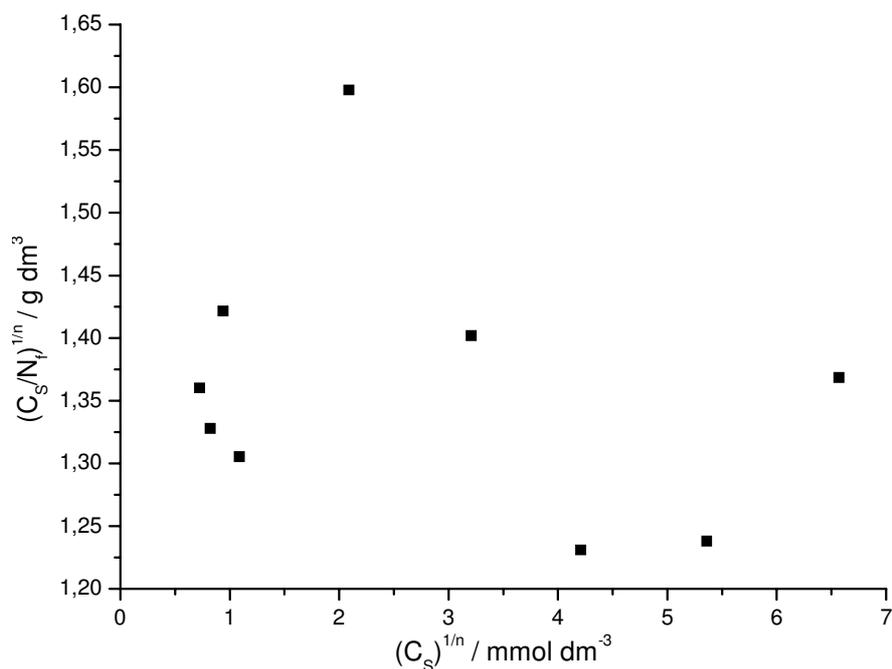


Figura 68. Isoterma de sorção de Cu^{2+} em H-RUB-CN ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Os valores obtidos para a sorção dos metais Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} nos materiais funcionalizados a partir do RUB-18 foram comparados com valores obtidos a partir de outros sorventes, como mostra a Tabela 19.

Tabela 19. Comparação entre os valores de capacidade máxima de sorção (N_s) para diferentes sorventes.

| M^{2+} | Sorvente | N_s (mmol g^{-1}) | Referência |
|----------|---|-----------------------------------|------------|
| Cu | Sílica modificada com anilina | 0,15 | 140 |
| | Sílica mesoporosa modificada com etilenodiamina | 1,40 | 141 |
| | H-keniaíta modificada com aminopropil | 0,76 | 27 |
| | H-keniaíta modificada com dietilenotriamina | 1,19 | 27 |
| | H-magadeíta modificada com aminopropil | 1,34 | 43 |

| M²⁺ | Sorvente | N_s (mmol g⁻¹) | Referência |
|---------------------------------------|--|--|-------------------|
| Cu | H-magadeíta modificada com etilenodiamina | 1,53 | 43 |
| | H-magadeíta modificada com dietilenotriamina | 1,41 | 43 |
| | CTA-RUB-18 modificado com aminopropil | 3,86 | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com dietilenotriamina | 1,83 | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com cianopropil | 5,69* | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com propiluréia | 2,11 | Esse trabalho |
| Ni | H-keniaíta modificada com aminopropil | 0,62 | 27 |
| | H-keniaíta modificada com dietilenotriamina | 1,14 | 27 |
| | H-magadeíta modificada com aminopropil | 1,05 | 43 |
| | H-magadeíta modificada com etilenodiamina | 1,16 | 43 |
| | H-magadeíta modificada com dietilenotriamina | 1,13 | 43 |
| | CTA-RUB-18 modificado com aminopropil | 2,54 | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com dietilenotriamina | 1,70 | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com cianopropil | 5,60* | Esse trabalho |
| CTA-RUB-18 modificado com propiluréia | 2,10 | Esse trabalho | |
| Co | H-keniaíta modificada com aminopropil | 0,57 | 27 |
| | H-keniaíta modificada com dietilenotriamina | 1,04 | 27 |
| | H-magadeíta modificada com aminopropil | 0,85 | 43 |
| | H-magadeíta modificada com etilenodiamina | 1,10 | 43 |
| | H-magadeíta modificada com dietilenotriamina | 0,94 | 43 |
| | CTA-RUB-18 modificado com aminopropil | 3,28 | Esse trabalho |

| M^{2+} | Sorvente | | | N_s (mmol g ⁻¹) | Referência |
|----------|---------------------------------------|------------|-----|----------------------------------|---------------|
| Co | CTA-RUB-18 | modificado | com | 1,66 | Esse trabalho |
| | dietilenotriamina | | | | |
| | CTA-RUB-18 modificado com cianopropil | | | 5,19* | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com propiluréia | | | 2,08 | Esse trabalho |

* Valores referentes ao N_f

Os resultados obtidos no presente trabalho foram relativamente superiores, como mostra a Tabela 19. Destaca-se que foram considerados materiais lamelares da mesma família, a mesma metodologia empregada para funcionalização e também os mesmos agentes sililantes, mostrando que de fato, a modificação química do RUB-18, mesmo que superficial para os derivados do H-RUB-18, possibilitou a obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados com propriedades sorventes interessantes, além dos aspectos estruturais considerados anteriormente.

4.3. Isotermas de cádmio e chumbo e aplicação dos modelos

O ancoramento do agente sililante mercaptopropil com átomos coordenantes de enxofre na superfície inorgânica do material RUB-18 permitiu a obtenção de centros básicos de Lewis disponíveis nas cadeias pendentes, que são úteis nos efeitos interativos com os cátions metálicos cádmio e chumbo presentes em solução.

Os metais de caráter mais mole, como o chumbo e o cádmio, apresentam maior afinidade pelo centro básico enxofre, que também é mole.⁷⁵ As isotermas de sorção para ambos os cátions com o híbrido C-RUB-S estão apresentadas na Figura 69.

Um exemplo da linearização de Freundlich dos dados obtidos experimentalmente para a interação de cádmio com o material C-RUB-S é apresentado na Figura 70.

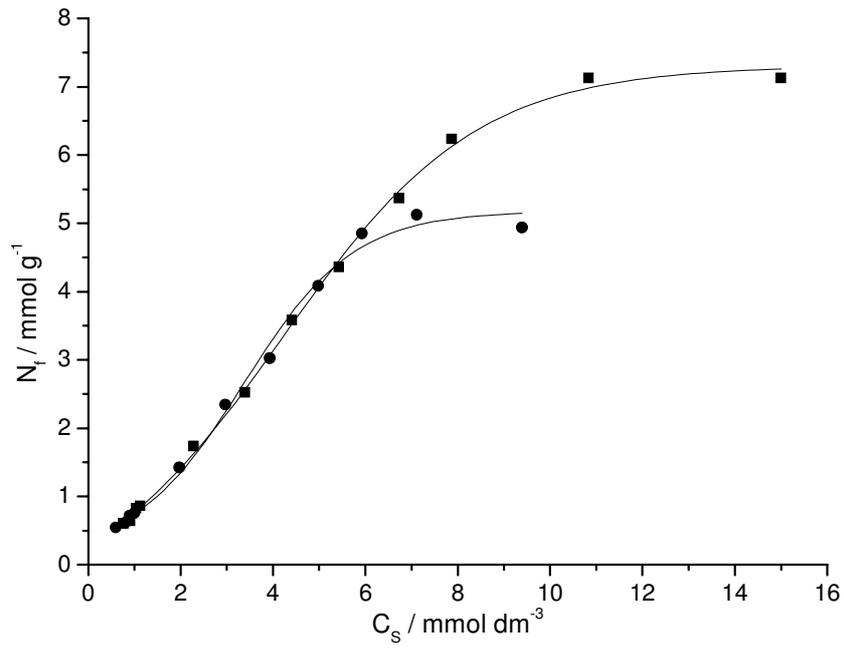


Figura 69. Isothermas de sorção de Cd^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com C-RUB-S.

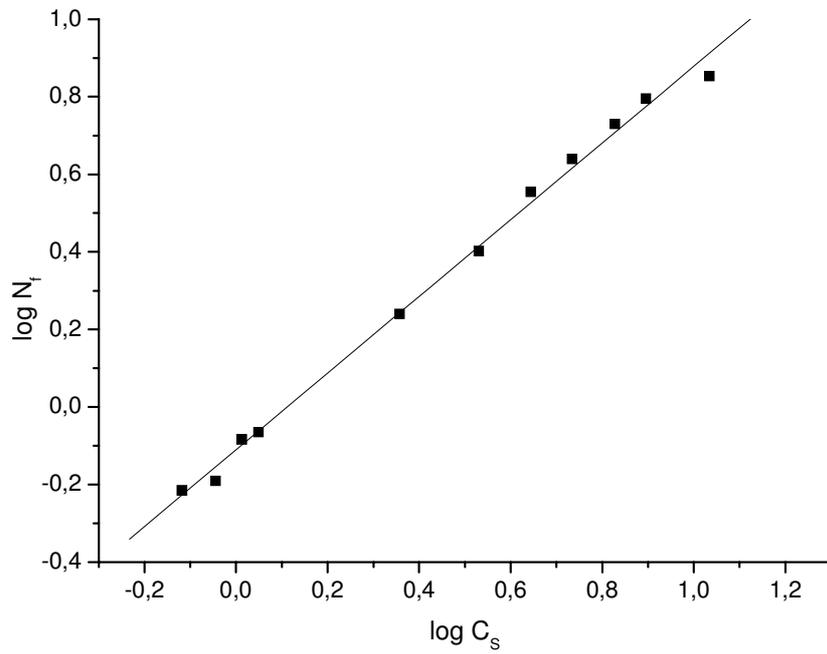


Figura 70. Isotherma de sorção de Cd^{2+} em C-RUB-S ajustada ao modelo de Freundlich.

As formas linearizadas das demais isotermas seguiram o mesmo comportamento. Os valores obtidos através da aplicação do modelo está resumido na Tabela 20.

Tabela 20. Resultados das isotermas de sorção de M^{2+} (Cd e Pb) com os materiais modificados, de acordo com o modelo de Freundlich, sendo N_f o número de moles fixos, n e K_F constantes relacionadas a intensidade e capacidade de sorção, respectivamente, e R^2 o coeficiente de determinação.

| Material | M^{2+} | N_f mmol g ⁻¹ | Freundlich | | |
|----------|----------|-------------------------------|------------|------|--------|
| | | | K_F | n | R^2 |
| C-RUB-S | Cd | 7,10 | 0,776 | 1,01 | 0,9978 |
| | Pb | 5,12 | 0,978 | 1,02 | 0,9972 |
| H-RUB-S | Cd | 6,10 | 0,899 | 1,14 | 0,9947 |
| | Pb | 5,55 | 0,933 | 1,14 | 0,9974 |

A aplicação do modelo de Langmuir-Freundlich para todos esses sistemas não se mostrou adequada em nenhum caso, conforme pode ser observado na Figura 71.

Como observado anteriormente, as estruturas modificadas obtidas a partir do CTA-RUB-18 apresentaram maiores capacidades absolutas de sorção que as modificadas a partir do H-RUB-18, da mesma forma que foi observado para os outros materiais que foram aplicados para a sorção de cobre, níquel e cobalto. Porém, para esses materiais modificados com mercaptopropil aplicados na sorção de cádmio e chumbo de soluções aquosas, apesar da diferença na quantidade de moléculas orgânicas ancoradas, que foi maior para o C-RUB-S, a capacidade máxima de sorção foi semelhante à obtida para H-RUB-S, por isso é importante a avaliação do parâmetro normalizado, representado por N_f/n_C , neste caso.

Esses resultados de N_f das isotermas e os valores de n_C obtidos através da análise elementar estão relacionados na Tabela 21.

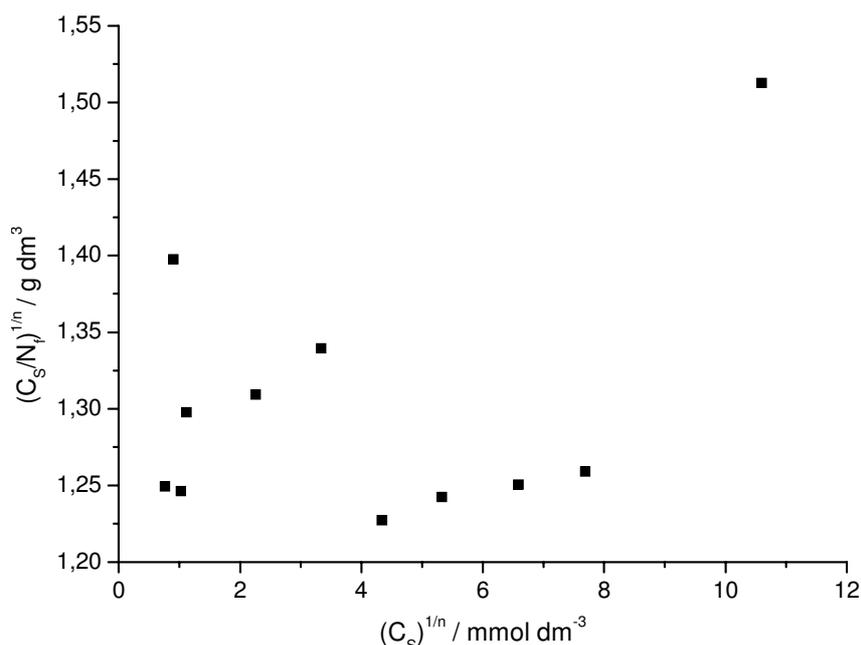


Figura 71. Isotherma de Cd^{2+} em C-RUB-S ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Tabela 21. Resultados obtidos para a funcionalização e para a sorção de metais através dos valores de grau de funcionalização (n_c), número de moles fixos (N_f) e a relação N_f/n_c .

| Material | $n_c / \text{mmol g}^{-1}$ | M^{2+} | $N_f / \text{mmol g}^{-1}$ | N_f/n_c |
|----------|----------------------------|----------|----------------------------|-----------|
| C-RUB-S | 3,53 | Cd | 7,10 | 2,01 |
| | | Pb | 5,12 | 1,45 |
| H-RUB-S | 1,37 | Cd | 6,10 | 4,45 |
| | | Pb | 5,55 | 4,05 |

Novamente, a relação normalizada N_f/n_c mostra que ocorre uma inversão na ordem de sorção: o composto H-RUB-S com menor quantidade de grupos mercapto na superfície apresentou uma maior capacidade relativa de sorção. Esse comportamento pode ser explicado em função da sorção física na superfície externa dos materiais, uma vez que a quantidade de grupos ($1,37 \text{ mmol g}^{-1}$) é inferior ao valor obtido para sorção de cádmio e chumbo ($6,10$ e $5,55 \text{ mmol g}^{-1}$,

respectivamente), refletindo dessa forma em uma alta relação N_f/n_C normalizada.¹⁴²

As capacidades de sorção dos cátions seguiram a ordem $Cd > Pb$, também de acordo com a série de Irving-Williams, Erro! Indicador não definido. e para esses compostos a série fica mais evidente. Os efeitos interativos favorecidos pela presença de átomos de enxofre nas extremidades das cadeias pendentes são mais pronunciados para o cádmio nos dois compostos.

Os valores obtidos para a sorção dos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} nos híbridos sintetizados foram comparados com valores obtidos a partir de outros sorventes, como mostra a Tabela 22.

Tabela 22. Comparação entre os valores de capacidade máxima de sorção (N_s) para diferentes sorventes.

| M^{2+} | Sorvente | N_s (mmol g ⁻¹) | Referência |
|----------|---|----------------------------------|---------------|
| Cd | H-keniaíta modificada com propiltetrasulfeto | 1,39 | 27 |
| | H-keniaíta modificada com dietilenotriamina | 0,44 | 27 |
| | H-magadeíta modificada com mercaptopropil | 1,09 | 43 |
| | H-magadeíta modificada com aminopropil | 0,25 | 43 |
| | H-RUB-18 modificado com mercaptopropil | 6,10* | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com mercaptopropil | 7,10* | Esse trabalho |
| Pb | Filossilicato de magnésio modificado com 2-aminofenildissulfeto | 1,42 | 53 |
| | H-RUB-18 modificado com mercaptopropil | 5,55* | Esse trabalho |
| | CTA-RUB-18 modificado com mercaptopropil | 5,12* | Esse trabalho |

* Valores referentes ao N_f

Os presentes valores também se mostraram superiores, mostrando a adequação do sistema para aplicações na sorção de metais, visando a descontaminação de efluentes.

4.4. Microcalorimetria

A microcalorimetria é de extrema importância para obtenção das grandezas termodinâmicas das interações dos cátions metálicos com os centros básicos pendentes nas estruturas lamelares funcionalizadas. Através da calorimetria, é possível obter as entalpias de sorção dos cátions divalentes com as superfícies quimicamente modificadas, e assim, obter os valores de energia livre de Gibbs e de entropia relacionados a esses sistemas interativos. As entalpias foram calculadas a partir da integral do valor de efeito térmico resultante da adição de alíquotas da solução titulante no vaso calorimétrico. Através desses valores numéricos pode-se verificar se os processos interativos são termodinamicamente favoráveis.^{143,144}

O estudo da energética envolvida nos processo de sorção dos metais com as superfícies modificadas dos novos materiais preparados foi realizado na interface sólido/líquido. As interações ácido/base envolvidas geram intensidades de fluxo de calor no calorímetro, possibilitando a obtenção das curvas de titulação calorimétrica, registradas como curvas potência (μW) em função do tempo (h),³⁷ como mostra um exemplo na Figura 72. Todas as curvas obtidas para os outros sistemas estudados apresentaram-se bastante semelhantes.

O efeito térmico, relativo a cada incremento de titulação é obtido através da integração da área sob a curva expressa pela Equação 10.

$$H = \int P(t) dt \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo H o efeito térmico diferencial e P a potência no tempo t.

Dessa forma, a cada incremento na titulação resulta um efeito térmico correspondente, que é representado por um somatório em função do volume titulante, resultando numa curva, como representado na Figura 73.

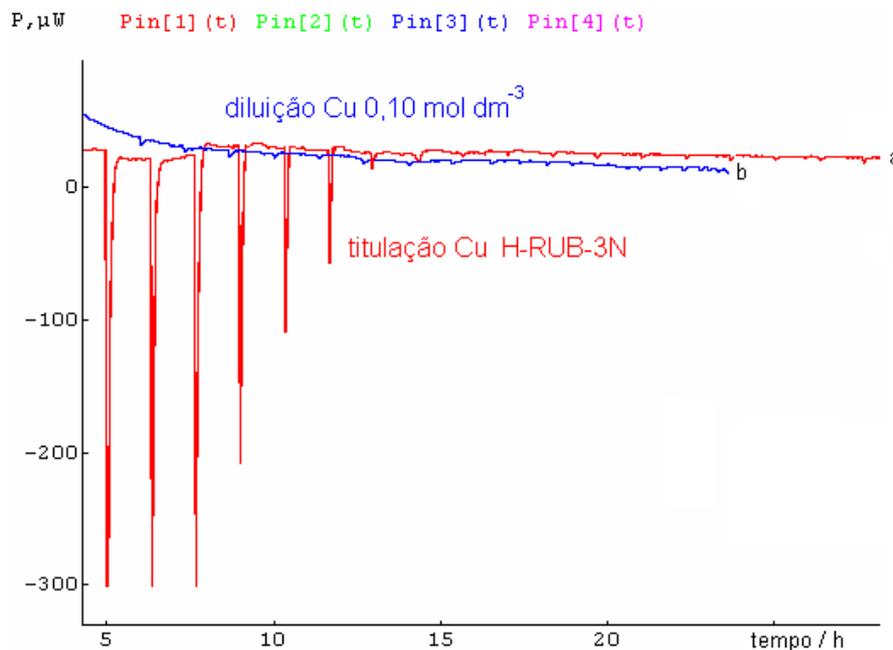


Figura 72. Curva potência em função do tempo para a titulação de 20 mg de H-RUB-3N com Cu^{2+} $0,104 \text{ mol dm}^{-3}$ (a) e diluição da mesma solução em água (b).

Como se observa cada curva da titulação calorimétrica da Figura 73 é derivada do somatório dos efeitos térmicos relativos aos processos interativos em função do volume de solução de cada cátion que foi adicionado ao vaso calorimétrico.

Assim, a curva (a) é referente ao efeito térmico provocado pela combinação de todos os processos que ocorrem no sistema, e dessa forma, tem relação direta com a energética envolvida no processo de interação dos cátions com os centros básicos do silano ancorado, e também com os efeitos térmicos de diluição da solução de cobre, no caso, que resulta na curva b. Além do processo de diluição, outro processo envolvido na cela calorimétrica durante o experimento é o de hidratação do material. Como conseqüência, é necessário o conhecimento de cada efeito térmico relacionado ao fenômeno em estudo e para isso, esses dois experimentos devem ser realizados.^{27,41-43}

Resultados obtidos anteriormente para efeitos de hidratação de diferentes materiais, realizados em um calorímetro isoperibólico através de quebra de

ampola, indicaram que o efeito de hidratação desses materiais são nulos e, portanto, desprezível para os resultados da termoquímica dos processos de sorção.

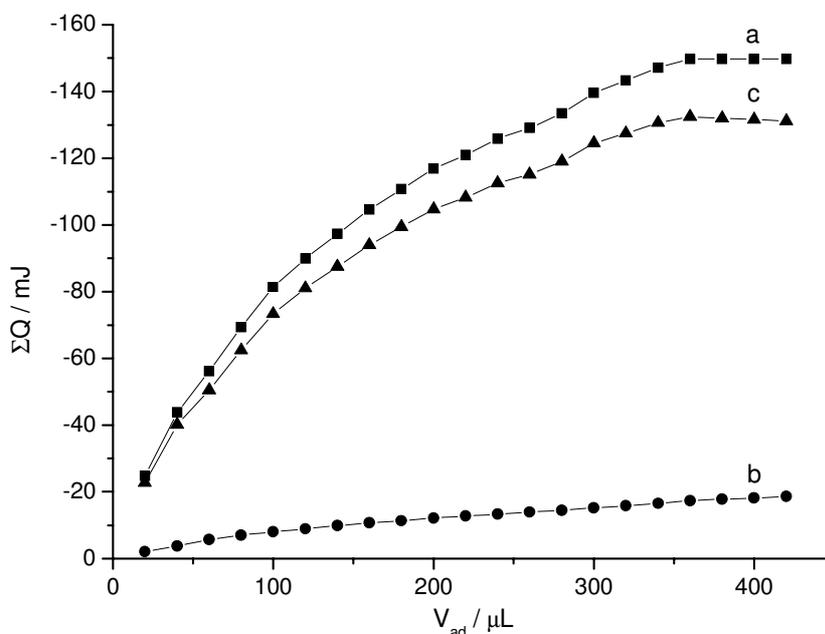


Figura 73. Curvas da titulação calorimétrica representadas pelo somatório do efeito térmico de titulação ΣQ_{tit} (a), efeito térmico de diluição ΣQ_{dil} (b) e efeito térmico resultante ΣQ_R (c). Dados obtidos para a sorção de Cu^{2+} $0,104 \text{ mol dm}^{-3}$ em 20 mg de C-RUB-N, com adições incrementais de $20,0 \mu\text{L}$ de solução metálica titulante.

Então, para obter os efeitos térmicos líquidos envolvidos no processo de sorção foi necessário descontar os efeitos relacionados à diluição do respectivo metal em água, cujo experimento é mostrado na Figura 73, na curva b.

Para determinar a entalpia de interação envolvida no sistema, os valores obtidos para a diluição do metal foram descontados, obtendo-se assim a curva de titulação resultante, que representa somente os valores envolvidos nas interações dos centros básicos pendentes com os íons metálicos, conforme mostra a Figura 73, curva c.

Como pode ser visto, a diferença entre os efeitos térmicos relativos à titulação resultante e à diluição é notável, nas Figuras 72 e 73.

Através da combinação destes experimentos, o efeito térmico resultante da interação pode ser determinado pela Equação 11, que descreve o processo de sorção, com o somatório dos efeitos térmicos da titulação menos o da diluição.^{37,57}

$$\Sigma Q_R = \Sigma Q_{tit} - \Sigma Q_{dil} \quad (\text{Eq. 11})$$

O efeito líquido da titulação calorimétrica pode ser observado através da seqüência de reações que ocorrem em meio aquoso (aq) dentro da cela de medida. Neste caso, para exemplificar foi considerado genericamente qualquer composto cristalino lamelar funcionalizado (RUB) em suspensão (susp), derivado do precursor RUB-18, aos quais foi aplicado para a sorção de metais divalentes (M) de solução aquosa. Dessa forma, o ciclo termodinâmico¹⁴⁵ relacionado à seqüência de titulações está representado pela Equação 15, notando-se o efeito interativo entre o híbrido inorgânico-orgânico e os metais (Q_{tit}) e as diluições dos híbridos e dos metais para obter assim o efeito térmico resultante (Q_R), como exposto:



Conforme descrito, através dos somatórios dos valores de entalpia obtidos pela calorimetria, também foi possível a construção de isotermas que seguiram o comportamento previsto pela equação modificada de Langmuir, Equação 16, aplicada à calorimetria.^{41,51}

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int} h} + \frac{X}{\Delta_{int} h} \quad (\text{Eq. 16})$$

sendo que X corresponde à fração molar do íon metálico em solução no equilíbrio do processo, após cada adição de titulante, $\Delta_R h$ é a entalpia integral da reação ($J g^{-1}$), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_{int} h$ representa a entalpia específica do processo interativo.

O valor de X nessa equação é obtido indiretamente por não ser possível determiná-lo experimentalmente dentro do vaso de titulação, devido ao pequeno volume de adição em cada etapa não permitir a retirada o sobrenadante de alíquotas para titular e assim determinar o número de moles que interagiu.

Dessa forma, uma isoterma é obtida no laboratório, através do processo de batelada e nas mesmas condições foi efetuada a titulação calorimétrica. Os dados obtidos no laboratório foram ajustados conforme a equação de Langmuir-Freundlich,¹⁰² (Eq. 9), apresentada anteriormente, e através da representação gráfica de C_S/N_f em função de C_S , tem-se a linearização da isoterma de concentração da qual se obtém os coeficientes angular e linear da reta, possibilitando o cálculo de N_S e b.

A partir da Equação 9, isolando-se o valor de N_f , tem-se que $N_f = C_S^{1/n}/(A^{1/n} + BC_S)$, onde $A = 1/N_S b$ e $B = 1/N_S$ que são os coeficientes da equação de Langmuir. Substituindo o valor de N_f determina-se N_{sob} , tem-se a Equação 17, que representa o processo no calorímetro:

$$N_{sob} = N_{ad} - (C_S^{1/n}/A^{1/n} + BC_S) \quad (\text{Eq. 17})$$

O valor de C_S depende do volume total de solução no vaso de reação, V_{tot} , e do número de moles de metal adicionado, $C_S = N_{sob}/V_{tot}$, aplicando-se esse valor na Equação 17 e rearranjando-a, obtém-se a Equação 18, de segundo grau em N_{sob} :

$$BN_{sob}^2 + N_{sob} (AV_{tot} - N_{ad}B + m) - V_{tot}N_{ad}A = 0 \quad (\text{Eq. 18})$$

Através da determinação da raiz positiva na equação acima, os valores de X são estimados e o gráfico de Δ_{RH} em função da fração molar X pode ser representado, estabelecendo a isoterma calorimétrica do processo.

A linearização da curva aplicada à equação modificada de Langmuir, Eq. 16, através do gráfico X/Δ_{RH} em função de X permite determinar $\Delta_{int}h$ e K através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, conforme a Figura 74. Esses dois valores são necessários para a determinação dos parâmetros termodinâmicos relativos aos processos interativos.

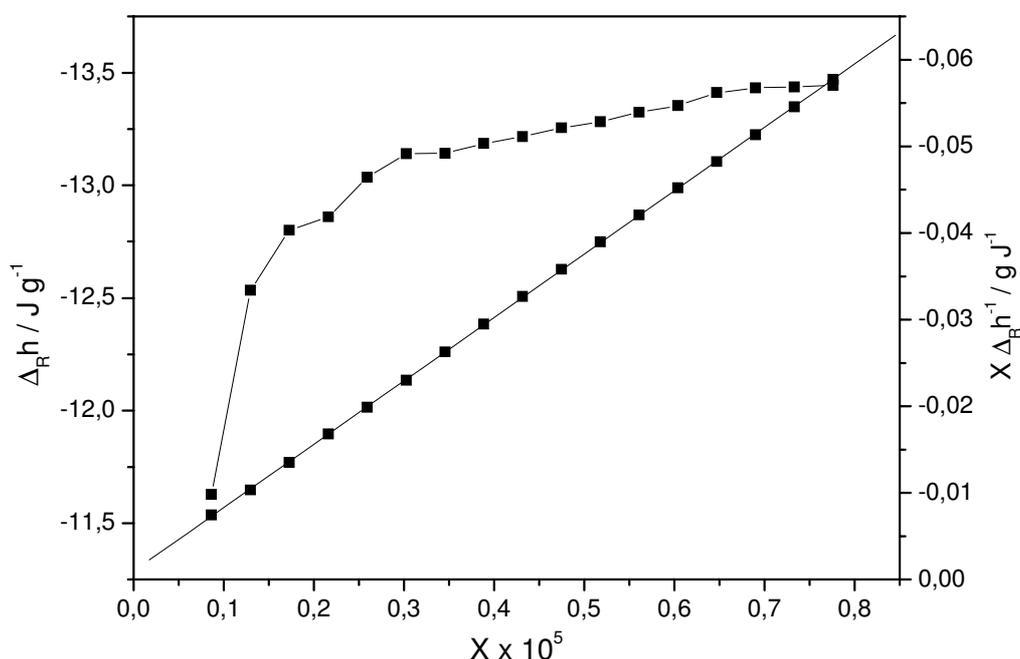


Figura 74. Isotherma calorimétrica de sorção de Ni^{2+} em H-RUB-3N, como mostra Δ_{RH} em função de X, com adições de 20 μL do cátion metálico $0,093 \text{ mol dm}^{-3}$. A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de determinação 0,9999.

Para as titulações calorimétricas dos outros compostos sintetizados foram obtidas as mesmas isotermas de sorção para os metais estudados, que seguiram o mesmo comportamento.

A aplicação do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich aos dados obtidos no laboratório através do processo de batelada é, portanto, de fundamental importância para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos

relativos aos processos interativos (ΔH , ΔG e ΔS). O valor de $\Delta_{int}h$ determinado através do coeficiente angular da regressão linear da isoterma é utilizado no cálculo da variação da entalpia molar envolvida no processo de sorção. A relação entre $\Delta_{int}h$ e ΔH é representada pela equação 19:¹⁴⁶

$$\Delta H = \Delta_{int}h/N_s \quad (\text{Eq.19})$$

em que N_s é o número de moles necessários para formação da monocamada. Este valor foi obtido a partir dos experimentos de batelada.

A não adequação da isoterma de batelada aos modelos de Langmuir ou de Langmuir-Freundlich implica na impossibilidade de obtenção dos parâmetros termodinâmicos das interações, como ocorreu para os materiais modificados com os silanos CN e S.

Dessa forma, a entalpia molar caracteriza o efeito térmico envolvido no sistema, devido às interações cátions/centros básicos e sua variação através da titulação calorimétrica, permitiu obter os resultados dos efeitos térmicos. No processo de cálculo, utilizando a equação modificada de Langmuir, é possível determinar simultaneamente a entalpia e a constante de equilíbrio envolvidas no processo.¹⁴³⁻¹⁴⁶

Então, com o valor da constante pode ser calculada a variação da energia livre de Gibbs:¹⁴⁷

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 20})$$

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

Normalmente, os valores de ΔG são negativos, indicando que a reação é espontânea. O valor da entropia do sistema¹⁴³⁻¹⁴⁷ pode então ser calculado através dos valores de ΔH e ΔG , através da Equação 21:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 21})$$

Todos os dados termodinâmicos obtidos para os materiais sintetizados quando foram titulados com os cátions estão listados na Tabela 23.

Tabela 23. Resultados termodinâmicos referentes às interações das superfícies dos materiais estudados com íons cobre, níquel e cobalto a $298,15 \pm 0,20$ K.

| Material | M ²⁺ | $-\Delta_{\text{int}h} /$ J g ⁻¹ | $-\Delta H /$ kJ mol ⁻¹ | K x 10 ⁴ | $-\Delta G /$ kJ mol ⁻¹ | $\Delta S /$ J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
|----------|-----------------|--|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---|
| H-RUB-3N | Cu | 27,00 | 15,98±0,20 | 203,0 | 36,0±0,7 | 67±1 |
| | Ni | 13,67 | 10,68±0,20 | 746,0 | 39,2±0,3 | 96±1 |
| | Co | 26,80 | 20,94±0,50 | 1010,0 | 40,0±0,4 | 64±1 |
| H-RUB-Ur | Cu | 0,35 | 0,22±0,60 | 38,7 | 31,9±0,4 | 106±1 |
| | Ni | 0,61 | 0,22±0,40 | 24,1 | 30,7±0,2 | 102±1 |
| | Co | 1,45 | 0,91±0,50 | 24,5 | 30,8±0,5 | 100±1 |
| C-RUB-N | Cu | 9,64 | 2,50±0,30 | 8,1 | 28,0±0,6 | 86±1 |
| | Ni | 4,11 | 1,62±0,10 | 38,1 | 31,9±0,6 | 101±1 |
| | Co | 4,44 | 1,35±0,20 | 13,8 | 29,3±0,2 | 94±1 |
| C-RUB-3N | Cu | 28,56 | 15,61±0,20 | 245,0 | 36,5±0,6 | 70±1 |
| | Ni | 13,68 | 8,05±0,14 | 818,0 | 39,5±0,5 | 105±1 |
| | Co | 33,99 | 20,48±0,15 | 515,0 | 38,3±0,5 | 60±1 |
| C-RUB-Ur | Cu | 4,57 | 2,16±0,70 | 8,5 | 28,1±0,4 | 87±1 |
| | Ni | 1,93 | 0,92±0,20 | 10,1 | 28,6±0,4 | 93±1 |
| | Co | 1,91 | 0,92±0,30 | 38,5 | 31,9±0,5 | 104±1 |

As variações de entalpia molar resultaram em valores negativos para esses sistemas avaliados e isto mostra que os processos de sorção de íons metálicos na interface sólido-líquido são exotérmicos.

Os materiais modificados com o silano 3N apresentaram valores mais negativos de variação de entalpia, assim nestes compostos, os centros básicos devem estar mais afastados na superfície, minimizando os efeitos estéricos e facilitando a interação dos íons metálicos com os centros básicos disponíveis, representados pelos três nitrogênios quelantes.^{27,78,144} Por isso, a intensidade da variação de entalpia envolvida com a sorção nesta superfície é mais favorável, conforme esperado, se considerarmos os valores normalizados obtidos através da relação N_S/n_N na isoterma de batelada.

Os materiais modificados com o silano U que dentre a série estudada calorimetricamente são os que apresentam maior densidade de centros básicos pendentos, conforme a análise elementar, um relativo efeito estérico deve ter influenciado na interação entre os centros básicos em suas superfícies com os metais em solução, determinando valores de entalpia menores que os observados para os outros materiais.

Outro fator adicional é que esses materiais modificados com a uréia apresentam sítios básicos de nitrogênio e de oxigênio disponíveis para sorção, mas podem ainda adicionar efeitos estéricos nos processos de interação dos cátions com estes centros, de acordo com a relação normalizada obtida para a capacidade de sorção para esses compostos.

Os valores para a energia livre de Gibbs também se apresentaram negativos, em todos os casos, indicando sorção espontânea dos cátions em todas as superfícies organofuncionalizadas, devido à possibilidade de sorção de cátions metálicos em solução pelos centros básicos nitrogênio e oxigênio presentes nas cadeias orgânicas ancoradas nas superfícies das estruturas quimicamente modificadas.

Os valores obtidos para a variação de entropia foram positivos, portanto, indicam aumento na desordem do sistema após os respectivos processos de sorção. Esses resultados também podem ser explicados considerando o aumento de moléculas de água que são liberadas para o sistema em função da desidratação do cátion metálico, anteriormente coordenado por moléculas de água de hidratação, e também pela liberação das moléculas de água ligadas à

superfície ancorada contendo os centros básicos que também formam ligações de hidrogênio, para a formação do respectivo complexo cátion/centro básico nas superfícies dos sólidos.¹³⁸

Capítulo 5

Conclusões

Conforme os resultados de difração de raios X e de espectroscopia na região do infravermelho em temperatura variada, o Na-RUB-18 apresenta comportamento reversível até 348 K, e conseqüentemente, as reações de organofuncionalização podem ocorrer respeitando essa condição prévia. Acima dessa temperatura as lamelas se aproximam demais e interagem entre si e assim dificultam a organomodificação da superfície.

Foram estudadas duas metodologias para a modificação química da superfície lamelar do RUB-18: o método heterogêneo e o de evaporação do solvente. Como observação geral, o método heterogêneo se mostrou mais eficiente, fato observado principalmente quando o precursor para as reações era o CTA-RUB-18, conseqüentemente, optou-se pelo mesmo para o prosseguimento do trabalho.

A modificação química do CTA-RUB-18 permitiu a obtenção de materiais com maior grau de funcionalização devido provavelmente à maior distância basal apresentada por esse composto. A maior distância basal favorece reações de modificação da superfície.

Neste trabalho foi realizada a organomodificação da superfície do H-RUB-18, mostrando a possibilidade de diversas aplicações para os compostos obtidos. Foi observado que a reação de modificação desse material deve ser realizada em duas etapas para possibilitar o ancoramento de uma maior quantidade de agentes sililantes na superfície. Os materiais obtidos apresentaram alta cristalinidade, mostrando o mesmo padrão de difração de raios X, principalmente na primeira etapa da reação, mesmo quando são utilizados agentes sililantes diferentes. Os

híbridos funcionalizados com alquiltrietoxissilanos apresentaram etanol nos espectros de ^{13}C , mostrando que ocorre interação entre o etanol e os grupos silanóis da superfície, comportamento interessante e não comum para essa classe de silicatos lamelares hidratados.

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados através de diferentes técnicas que possibilitaram a determinação e comprovação de importantes propriedades desses materiais. Entre elas, foi possível obter correlações lineares entre os números de moles ancorados do silano e a distância basal após organomodificação em função do número de átomos presentes na cadeia do silano para os materiais funcionalizados obtidos a partir do precursor CTA-RUB-18, o que permite inferir propriedades para outros sistemas similares sem a necessidade de fazer experimentos.

As principais técnicas de caracterização para os compostos lamelares são difração de raios X e ressonância magnética nuclear no estado sólido, pois possibilitaram determinar parâmetros estruturais importantes, como a distância basal e a presença de grupos na superfície, respectivamente, sobretudo a presença dos grupos T nos materiais funcionalizados. Para os compostos organomodificados, adiciona-se ainda a análise elementar, que permitiu determinar o grau de imobilização obtido.

Os resultados obtidos mostraram que os compostos organofuncionalizados a partir dos precursores H-RUB-18 e CTA-RUB-18 quando utilizados na sorção de cátions em soluções aquosas, apresentaram bons resultados para a sorção de metais, seguindo a série de Irving-Williams. Este processo de sorção de metais ocorreu espontaneamente em soluções aquosas e em condições ambientes, sendo estudadas as sorções de Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} para as matrizes nitrogenadas e Cd^{2+} e Pb^{2+} para as matrizes sulfuradas, considerando a dureza e a moleza dos cátions e das respectivas bases.

Os resultados obtidos para a sorção de cátions se mostraram superiores quando comparados com outros sistemas semelhantes, mostrando que a modificação química do RUB-18, mesmo que superficial para os materiais obtidos a partir do H-RUB-18, possibilitou a obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos

nanoestruturados com propriedades sorventes interessantes. Esses compostos podem ser aplicados para a descontaminação de efluentes, e além disso, apresentam aspectos estruturais diferenciados.

Os dados experimentais obtidos com as isotermas de sorção foram ajustados aos modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich. Este fato pode ser explicado pela heterogeneidade de superfícies, ou seja, a sorção ocorre em dois ou mais estágios, primeiramente saturando determinados sítios, e posteriormente interagindo com outros centros disponíveis.

A calorimetria possibilitou a obtenção de parâmetros termodinâmicos das interações nestes sistemas. No processo de interação dos metais em solução com os compostos organofuncionalizados, os valores entálpicos foram exotérmicos, os valores de energia livre de Gibbs negativos indicam um processo de reação espontânea na interface sólido/líquido e os valores de entropia foram positivos. Quando um processo é menos favorável entropicamente há um favorecimento entálpico que compensa a interação.

Os métodos calorimétricos são realmente muito importantes para a determinação das constantes termodinâmicas das reações. Como se nota em todos os casos, a organofuncionalização desses compostos lamelares torna-se importante como materiais para retirar cátions de solução aquosa, em processos favoráveis.

Referências Bibliográficas

- ¹ G. Alberti, T. Bein, Eds. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol 7, 1st Ed, Chap. 1, Italy, (1996).
- ² T. J. Pinnavaia, *Science*, 220, 365 (1983).
- ³ P. van der Voot, E. F. Vansant, *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, 19, 2723 (1996).
- ⁴ M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 26, 699 (2003).
- ⁵ G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeu, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102, 4093 (2002).
- ⁶ J. E. Gardolinski, H. P. Martins Filho, F. Wypych, *Quim. Nova* 26, 30 (2003).
- ⁷ M. R. M. P. Aguiar, A. C. Novaes, *Quim. Nova*, 25, 1145, (2002).
- ⁸ E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1351 (1986).
- ⁹ I. Ilisz, A. Dombi, K. Mogyorósi, I. Dékány, *Coll. Surf. A*, 230, 89 (2004).
- ¹⁰ M. L. Occelli, A. Auroux, G. J. Ray, *Microporous Mesoporous Mater.* 39, 43 (2000).
- ¹¹ P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Dalton Trans.* 101 (2000).
- ¹² K. Kosuge, P. S. Singh, *Chem. Mater.* 12, 421 (2000).
- ¹³ R. K. Iler, *J. Colloid Sci.* 19, 648 (1964).
- ¹⁴ W. Schwieger, G. Lagaly, *Handbook of layered materials*, CRC Press, Cap. 11, Alemanha (2004).
- ¹⁵ M. Borowski, O. Kovalev, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107, 71 (2008).
- ¹⁶ P. H. Thiesen, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Mater. Chem.* 12, 3010 (2002).
- ¹⁷ G. G. Almond, R. K. Harris, K. R. Franklin, *J. Mater. Chem.*, 7, 681 (1997).
- ¹⁸ W. Schwieger, D. Heidemann, K.-H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.*, 22, 639 (1985).
- ¹⁹ Z. Zhang, S. Saengkerdsub, S. Dai, *Chem. Mater.* 15, 2921 (2003).
- ²⁰ Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *J. Mater. Chem.*, 13, 2127 (2003).
- ²¹ S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 1449 (1996).
- ²² S. P. Watton, C. M. Taylor, G. M., Kloster, S. C. Bowman, *Progr. Inorg. Chem.*, 51, 333 (2003).
- ²³ Fujita, I., Kuroda, K., Ogawa, M., *Chem. Mater.*, 15, 3134 (2003).
- ²⁴ P. Rabu, M. Drillon, *Functional Hybrid Materials*, ed. P. Gómez- Romero and C. Sanchez, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- ²⁵ B. White, M. Yin, A. Hall, D. Le, S. Stolbov, T. Rahman, N. Turro, S. O'Brien, *Nano Lett.*, 6, 2095 (2006).
- ²⁶ U. Díaz, Á. Cantín, A. Corma, *Chem. Mater.*, 19, 3686 (2007).
- ²⁷ V. S. O. Ruiz, G. C. Petrucelli, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 16, 2338 (2006).
- ²⁸ B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, V. S. O. Ruiz, T. R. Macedo, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 336, 398 (2009).
- ²⁹ A. L. Faria, C. Airoidi, F. G. Doro, M. G. Fonseca, M. D. Assis, *Appl. Catal. A*, 268, 217 (2004).

-
- ³⁰ J.-R. Butruille, T. J. Pinnavaia, Eds. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol 7, 1st Ed, Chap. 7, USA (1996).
- ³¹ C.-M. Leu, Z.-W. Wu, K.-H. Wei, *Chem. Mater.*, 14, 3016 (2002).
- ³² J. M. Oh, T. T. Biswick, J. H. Choy, *J. Mater. Chem.*, 19, 2553 (2009).
- ³³ M. F. Iozzi, C. Bisio, T. R. Macedo, C. Airoidi, M. Cossi, L. Marchese, *J. Mater. Chem.*, 19, 2610 (2009).
- ³⁴ S. Vortmann, J. R. Rius, S. Siegmann, H. Gies, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1292 (1997).
- ³⁵ R. Ishii, T. Ikeda, F. Mizukami, *J. Colloid Interface Sci.*, 331, 417 (2009).
- ³⁶ G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1113 (1978).
- ³⁷ T. R. Macedo, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.* 94, 81 (2006).
- ³⁸ Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Appl. Clay Sci.*, 15, 241 (1999).
- ³⁹ V. Cottier, J. P. Bellat, M. H. Simonot-Grange, A. Méthivier, *J. Phys. Chem. B*, 101, 4798 (1997).
- ⁴⁰ B. M. Choudry, *Tetrahedron Lett.*, 30, 251 (1989).
- ⁴¹ M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 359, 1(2000).
- ⁴² J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron*, 21, 2647 (2002).
- ⁴³ G. C. Petrucelli, “*Síntese, caracterização e termoquímica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta*”, Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, 2008.
- ⁴⁴ M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science*, 297, 807 (2002).
- ⁴⁵ E. Yavuz, B. F. Senkal, N. Bıcak, *React. Funct. Polym.*, 65, 121 (2005).
- ⁴⁶ F. S. Zhang, J. O. Nriagu, H. Itoh, *Water Res.*, 39, 389 (2005).
- ⁴⁷ S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539 (2003).
- ⁴⁸ A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.*, 47, 371 (1998).
- ⁴⁹ E. F. Vansant, P. van der Voort, K. C. Vrancken, “*Characterization and chemical modification of the silica surface*”, Elsevier, New York (1995).
- ⁵⁰ J. G. P. Espínola, “*A sorção na interface N-(2-aminoetil) (3-aminopropil) sílica-sol dos cátions Co, Ni, Cu e Zn em álcool e acetona*”, Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, 1984.
- ⁵¹ J. G. P. Espínola, C. Airoidi, Y. Gushiken, *Coll. Surf. A*, 17, 317 (1986).
- ⁵² R. K. Dey, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *Coll. Surf. A*, 324, 41 (2008).
- ⁵³ A. S. O. Moscofian, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.*, 160, 63 (2008).
- ⁵⁴ M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 36, 277 (2001).
- ⁵⁵ C. Airoidi, M. G. Fonseca, J. A. Simoni, *J. Colloid Interface Sci.*, 236, 161 (2001).
- ⁵⁶ J. C. P. Melo, E. C. Silva Filho, S. A. A. Santana, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 346, 138 (2009).
- ⁵⁷ E. C. N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 483, 21 (2009).
- ⁵⁸ C. Airoidi, *Quim. Nova*, 31, 144 (2008).
- ⁵⁹ I. S. Lima, A. M. Lazzarin, C. Airoidi, *Intern. J. Biol. Macromol.*, 36, 79 (2005).
- ⁶⁰ M. O. Machado, C. Airoidi, resultados não publicados.
- ⁶¹ K. S. Sousa, C. Airoidi, resultados não publicados.
- ⁶² A. S. O. Moscofian, C. Airoidi, resultados não publicados.

-
- ⁶³ E. F. C. Alcântara, C. Airoidi, O. Nakamura, H. Vargas, F. Paixão, *J. Mater. Chem.*, 3, 479 (1993).
- ⁶⁴ A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Anal. Chim. Acta*, 432, 201 (2001).
- ⁶⁵ R. B. Silva, C. R. Silva, C. Airoidi, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, *Microchem. J.*, 82, 150 (2006).
- ⁶⁶ C. R. Silva, K. Collins; C. H. Collins, C. Airoidi, *J. Chromatography*, 1191, 90 (2008).
- ⁶⁷ D. L. Guerra, V. P. Lemos, R. S. Angélica, C. Airoidi, *Eclética Quim. (Araraquara)*, 32, 19 (2008).
- ⁶⁸ C. Airoidi, A. L. Faria, F. G. Doro, M. G. Fonseca, M. D. Assis, *J. Chem. Catal. A.*, 268, 217 (2004).
- ⁶⁹ E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, C. Airoidi, W. Loh, *Biomacromol.*, 9, 1195 (2008).
- ⁷⁰ D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F.O'Dwyer, *Bioresource Technology*, 99, 6709 (2008).
- ⁷¹ L. I. Friberg, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46, 633 (1985).
- ⁷² R. K. Paliwal, *Asian J. Chem.*, 20, 4731 (2008).
- ⁷³ T. Theophanides, J. Anastassopoulou, *Oncology*, 42, 57 (2002).
- ⁷⁴ U. C. Gupta, S. C. Gupta, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 29, 1491 (1998).
- ⁷⁵ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 4th edition, HarperCollins, New York (1993).
- ⁷⁶ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1963).
- ⁷⁷ A. M. Tolmachev, *Langmuir*, 7, 1400 (1991).
- ⁷⁸ T. R. Macedo, C. Airoidi, *New J. Chem.*, no prelo.
- ⁷⁹ P. W. Atkins, *Físico-Química*, 6^a Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro (1999).
- ⁸⁰ W. Rudzinski, A. Dominko, B. W. Wojciechowski, *Chem. Eng. J.*, 64, 85 (1996).
- ⁸¹ Summer School of Calorimetry, Lyon (France), 29/06 – 04/07, 2008.
- ⁸² J. C. Moïse, J. P. Bellat, *J. Phys. Chem. B*, 109, 17329 (2005).
- ⁸³ C. Airoidi, S. Roca, *J. Mater. Chem.*, 6, 1963 (1996).
- ⁸⁴ K. Kosuge, A. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2427 (1995).
- ⁸⁵ K. Endo, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 3352 (1994).
- ⁸⁶ M. A. Melo Jr, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *New J. Chem.*, 33, 1038 (2009).
- ⁸⁷ C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova*, 23, 496 (2000).
- ⁸⁸ R. F. Farias, C. Airoidi, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 53, 751 (1998).
- ⁸⁹ Y. ide, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 1624 (2007).
- ⁹⁰ A. D. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analyses*, 4th edition, Saunders publishing, New York (1992).
- ⁹¹ E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4889 (1980).
- ⁹² D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chim. Int. Ed.*, 41, 3096 (2002).
- ⁹³ V. S. O. Ruiz, C. Airoidi, *J. Thermal Anal. Cal.*, 71, 459 (2003).
- ⁹⁴ G. Bórbely, H. K. Beyer, H. G. Karge, W. Schwieger, A. Brandt, K.-H. Bergk, *Clays Clay Miner.*, 39, 490 (1991).
- ⁹⁵ M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.*, 14, 38 (2002).
- ⁹⁶ G. Martra, N. Damilano, S. Coluccia, H. Tsuji, H. Hattori, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91, 2961 (1995).

-
- ⁹⁷ D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structures and properties of water*, Oxford University Press, London (1969).
- ⁹⁸ A. Millo, Y. Raichlin, A. Katzir, *Appl. Spectroscopy*, 59, 460 (2005).
- ⁹⁹ M. E. Smith, E. R. H. van Eck, *Progr. Nucl. Res. Spectr.*, 34, 159 (1999).
- ¹⁰⁰ V. J. Inglezakis, *J. Colloid Interface Sci.*, 68, 281 (2005).
- ¹⁰¹ A. Kuhlmann, F. Roessner, W. Schwieger, O. Gravenhorst, T. Selvam, *Catal. Today*, 97, 303 (2004).
- ¹⁰² T. R. Macedo, C. Airoidi, *Dalton Trans.*, 36, 7402 (2009).
- ¹⁰³ D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12082 (2002).
- ¹⁰⁴ Y. Ide, A. Fukuoka, M. Ogawa, *Chem. Mater.*, 19, 964 (2007).
- ¹⁰⁵ L. M. Nunes, C. Airoidi, *Chem. Mater.*, 11, 2069 (1999).
- ¹⁰⁶ J.-C. Gallégo, M. Jaber, J. Miehé-Brendlé, C. Marichal, *New J. Chem.*, 32, 407 (2008).
- ¹⁰⁷ D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3767 (1983).
- ¹⁰⁸ E. J. Nassar, Y. Messedeq, J. L. Ribeiro, *Quim. Nova*, 25, 27 (2002).
- ¹⁰⁹ S. Bachamann, L. F. C. Melo, R. B. Silva, T. A. Anazawa, I. C. S. F. Jardim, K. E. Collins, C. H. Collins, K. Albert, *Chem. Mater.*, 13, 1874 (2001).
- ¹¹⁰ T. R. Macedo, G. C. Petrucelli, C. Airoidi, *Clays Clay Miner.*, 55, 151 (2007).
- ¹¹¹ A. Shimojima, D. Mochizuki, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 13, 3603 (2001).
- ¹¹² S. Okutomo, K. Kuroda, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.*, 15, 253 (1999).
- ¹¹³ G. C. Petrucelli, T. R. Macedo, M. A. Meirinho, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 450, 16, (2006).
- ¹¹⁴ M. G. Fonseca, E. C. Silva Filho, R. S. A. Machado Jr, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, C. Airoidi, *J. Solid State Chem.*, 177, 2316 (2004).
- ¹¹⁵ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20, 101 (1998).
- ¹¹⁶ C. Liu, N. Naismith, L. Fu, J. Economy, *Chem. Commun.*, 1920 (2003).
- ¹¹⁷ K. J. Scott, Y. Zhang, R. C. Wang, A. Clearfield, *Chem. Mater.*, 7, 1095 (1995).
- ¹¹⁸ C. Sun, R. Qu, C. Ji, C. Wang, Y. Sun, Z. Yue, G Cheng, *Talanta*, 70, 14 (2006).
- ¹¹⁹ J. D. Russel, A. R. Fraser, *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, ed. M. J. Wilson, Chapman & Hall, London (1994).
- ¹²⁰ R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5th edition, LTC Editora, Rio de Janeiro – RJ (1994).
- ¹²¹ J. M. Gárces, S. C. Rocke, C. E. Crowder, D. L. Hasha, *Clays Clay Miner.*, 36, 409 (1988).
- ¹²² M. Ogawa, M. Miyoshi, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 10, 3787 (1998).
- ¹²³ M. A. Melo Jr., F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *Appl. Clay Sci.*, 42, 130 (2008).
- ¹²⁴ D. W. Bruce, D. O'Hare, *Inorganic Materials*, John Wiley, 2nd Ed., London (1998).
- ¹²⁵ J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 315, 426 (2007).
- ¹²⁶ G. B. Superti, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio, L. Marchese, *Chem. Mater.*, 19, 4300 (2007).
- ¹²⁷ F. J. V. E. Oliveira, "Híbridos orgânico-inorgânicos mesoporosos nanoestruturados – Aspectos estruturais e energéticos das interações cátions-

centros básicos na interface sólido/líquido”, Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, 2009.

- ¹²⁸ M. G. Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10, 789 (2000).
- ¹²⁹ D. L. Guerra, C. Airoidi, R. R. Viana, *J. Hazard. Mater.*, 163, 1391 (2009).
- ¹³⁰ M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 307 (2004).
- ¹³¹ K. G. Bhattacharyya, S. Gupta, *Adsorption Sci. & Tech.*, 27, 47 (2009).
- ¹³² H. Y. Wang, H. W. Gao, *Environ. Sci. Pollution Res.*, 16, 339 (2009).
- ¹³³ V. S. O. Ruiz, S. L. P. Dias, Y. Gushikem, R. E. Bruns, C. Airoidi, *J. Solid State Chem.*, 177, 675 (2004).
- ¹³⁴ P. Yuan, M. D. Fan, D. Yang, H. He, D. Liu, A. H. Yuan, J. X. Zhua, T. H. Chen, *J. Hazard. Mater.*, 166, 821 (2009).
- ¹³⁵ X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, X. Qin, *Colloids Surf. A.*, no prelo.
- ¹³⁶ C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Cerâmica*, 39, 11 (1993).
- ¹³⁷ S. Azizian, M. Haerifar, J. Basiri-Parsa, *Chemosphere*, 68, 2040 (2007).
- ¹³⁸ L. M. Nunes, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 34, 2121 (1999).
- ¹³⁹ Irving, H., Williams, J. P., *J. Chem. Soc.*, 637, 3192 (1953).
- ¹⁴⁰ R. A. Jacques, R. Bernardi, M. Caovila, E. C. Lima, C. Airoidi, J. C. P. Vagheti, F. A. Pavan, *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 1462 (2007).
- ¹⁴¹ C. C. Chen, E. J. Mckimmy, T. J. Pinnavaia, K. F. Hayes, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4758 (2003).
- ¹⁴² C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, *Studies in Adsorption, Part XI*, 3973 (1960).
- ¹⁴³ C. Airoidi, M. O. Machado, A. M. Lazarin, *J. Chem. Therm.*, 38, 130 (2006).
- ¹⁴⁴ C. Airoidi, J. A. A. Sales, *Thermochim. Acta*, 427, 77 (2005).
- ¹⁴⁵ D. L. Guerra, C. Airoidi, R. R. Viana, *Inorg. Chem. Comm.*, 11, 20 (2008).
- ¹⁴⁶ C. Airoidi, I. S. Lima, *Thermochim. Acta*, 421, 133 (2004).
- ¹⁴⁷ C. Airoidi, L. Martinez, R. F. Farias, *Thermochim. Acta*, 395, 21 (2003).