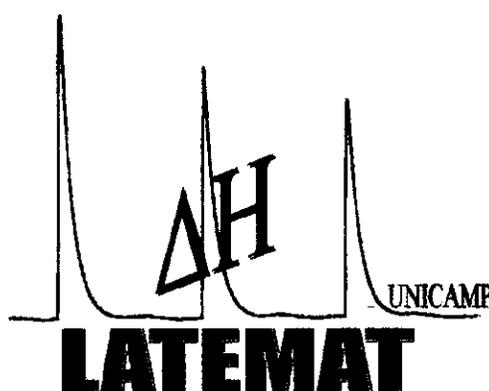


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Termoquímica de Materiais



**CRISOTILA E FILOSSILICATOS SINTÉTICOS DE MAGNÉSIO E
COBRE MODIFICADOS COM GRUPOS AMINOS E
MERCAPTOPROPIL – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ADSORÇÃO
DE CÁTIONS METÁLICOS E CALORIMETRIA**

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Maria Gardênnia da Fonseca

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Julho/2000



2000.19573

Agradecimento Especial

*Ao Senhor Jesus, eterno companheiro, alegria infinita,
conforto nas horas de dor, esperança de dias melhores,
equilíbrio na dúvida e luz que me guia.*

Agradecimentos

- ↪ Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi por sua orientação segura, confiança em receber-me em seu grupo de pesquisa e permitir a realização de todo esse trabalho. Agradeço ainda por ter se tornado um amigo, em tantos momentos difíceis sempre me dando forças quer seja com suas sugestões, palavras de conforto ou orações.
- ↪ Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoní por seus ensinamentos sobre calorimetria e pelos tantos "galhos quebrados".
- ↪ Ao Prof. Yoshitaka Gushiken pela amizade e pela colaboração nas análises eletroquímicas.
- ↪ Ao Instituto de Química da Unicamp, pela chance de desenvolver este trabalho.
- ↪ A Universidade Estadual da Paraíba, na pessoa do excelentíssimo reitor Prof. Dr. Itan Pereira (in memoriam) pela liberação das minhas atividades docentes e a todos os colegas de departamento por terem me substituído durante estes quatro anos.
- ↪ A Prof.^a Dr.^a Inês Joeques pela concessão das amostras de crisotila, sugestões e amizade.
- ↪ Ao Prof. José Salvatore Baroni pela análises realizadas.
- ↪ Aos professores do Instituto de Química com os quais tive a oportunidade de cursar disciplinas entre eles Osvaldo Alves, Regina Buffon, Pedro Volpe, Watson Loh e Pedro Faria e em

especial àqueles que tiveram a paciência em revisar os artigos: Heloísa Pastore, Fred Yugiwara e Carol Collins.

↳ Aos colegas do laboratório em ordem alfabética: Aécio (careca), Akira (kikinho), Alexandre (xanxan), Almir, Ana (mamãe), Angélica (Angel Mix), Antônio, César (garoto), Cícero (padre), Claudemir (hello), Cláudia, Cristiana, Eduardo (Zeca), Eduardo Toledo, Elvino, Emerson, Galina, Lílíane, Luíza, Oryton, Patrícia, Reni, Toshio e Vanusa pelos momentos de alegria e sugestões.

↳ Ao amigo e companheiro de laboratório César Ricardo pelas inúmeras discussões, pela parceria em alguns trabalhos e por tudo que me ensinou sobre a química de superfície.

↳ A Cristiana (Flor) e Toshio pelas determinações eletroquímicas e pelo carinho.

↳ Aos alunos da iniciação científica Andrea, Kleber e Viviane pela oportunidade de trabalharmos juntos e pela amizade.

↳ A Neusa pela presteza na preparação dos solventes, orientação técnica, carinho e amizade.

↳ Aos funcionários da pós-graduação Bel, Celi e André pela eficiência e gentileza, assim como ao pessoal da biblioteca e ao Iveraldo pelo atendimento e carinho.

↳ A toda equipe técnica deste Instituto que tiveram as minhas amostras para análise: Helena e Raquel (DRX e absorção atômica), Sônia (RMN), Renata e Cássia (TG, DTG), Lúcia (Microscopia), Manuela e mais recentemente Adélia (CFN e área superficial), Cláudia (UV-VIS) e Márcia (IV). Sem dúvidas,

esse trabalho não teria acontecido sem a participação de todas vocês que com eficiência e muita boa vontade trabalharam para que tudo saísse bem. Agradeço ainda pela disponibilidade, mesmo quando havia necessidade de repetição.

↳ *Ao pessoal da xérox Paula, Iara (in memoriam) e Samuel pela gentileza e a Vera pelo carinho.*

↳ *A Márcia Regina e meu irmão Iguatemí pela amizade e por terem me ajudado sempre, principalmente na resolução dos meus problemas burocráticos.*

↳ *A Cleonice por ter sido além de babá uma mãe para meus filhos no decorrer deste trabalho.*

↳ *Aos amigos que fiz nesta cidade por todo carinho, atenção e ajuda principalmente nos momentos que meus filhos estavam doentes entre eles Sinésio, Celina, Sr. Francisco, Sra. Isabel e família, e mais recentemente ao Sr. Ubirajara e família e a Nadir.*

↳ *De um modo geral a todos os funcionários desta instituição e demais pessoas que contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.*

*Aqueles que são sementes de
luz e a árvore que me ampara*

Meus filhos

Meus pais

*Uma caminhada por mais longa que seja começa com
o primeiro passo*

Provérbio chinês

Resumo

Título: Crisotila e Filossilicatos Sintéticos de Magnésio e Cobre Modificados com Grupos Aminos e Mercaptopropil – Síntese, Caracterização, Adsorção de Cátions Metálicos e Calorimetria

Aluna: Maria Gardênnia da Fonseca

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chave: adsorção, crisotila, filossilicatos de magnésio, híbridos inorgânicos-orgânicos, talco, termoquímica,

A crisotila reagiu covalentemente com os organossilanos aminopropil- e etilenodiaminotrimetoxissilano envolvendo os grupos metoxilas do silano e as hidroxilas do hidróxido de magnésio. As fibras modificadas sofreram reações subsequentes com os aldeídos 2-piridinacarboxialdeído e 2-tiofenocarboxialdeído, possibilitando a entrada de novos centros básicos.

Os filossilicatos de magnésio modificados com os grupos aminopropil, etilenodiamino, dietilenotriamino e mercaptopropil foram sintetizados pelo processo sol-gel e utilizados para adsorção de cátions de cobre, níquel, cobalto e zinco em solução aquosa. Os processos interativos monitorados por titulação calorimétrica, sugerem dois mecanismos de interação: troca iônica do cátion metálico com o magnésio e a formação de complexos interlamelares. Uma correlação foi obtida entre os dados termoquímicos e a reatividade dos cátions coerentes com a dureza: $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, que é a mesma apresentada pelas entalpias dos sistemas da matriz com dois nitrogênios e a ordem inversa para com um grupo coordenante. Na adsorção com o filossilicato de magnésio etilenodiamino é preponderante a interação ácido-básica, enquanto que no outro material outros fatores influenciam o valor final obtido, dando destaque à entalpia de hidratação dos cátions.

O material com o grupo mercaptopropil houve desestabilização do filossilicato precursor. Os processos exotérmicos da adsorção diminuem em entalpia na sequência $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, que é a mesma ordem da adsorção. A influência de vários parâmetros foram investigados, sendo a principal contribuição relacionada aos dados de energia livre de solvatação dos íons metálicos.

ABSTRACT

Title: Chrysotile and Synthetic Magnesium and Copper Phyllosilicates Modified with Amino and Mercaptopropyl Groups – Synthesis, Characterization, Adsorption of Metallic Cations and Calorimetry

Author: Maria Gardênnia da Fonseca

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Keywords: adsorption, chrysotile, inorganic organic hybrids, magnesium phyllosilicate, talc, thermochemistry

Chrysotile reacted covalently with aminopropyl- and ethylenediamino-trimethoxysilane organosilanes involving the silane methoxy group and hydroxyls of magnesium hydroxide. The modified fibers interacted subsequently with 2-pyridine and 2-thiophene carboxaldehydes, favoring the entrance of new basic centers easier.

Modified magnesium phyllosilicates containing aminopropyl, ethylenediamino, diethylenetriamino and mercaptopropyl were synthesized through sol gel process and used in the adsorption of copper, nickel, zinc, and cobalt cations from aqueous solution. The interactive processes were monitored by calorimetric titration, suggesting two reaction mechanisms: ion exchange involving magnesium cation and interlayer complexes formation. A correlation was obtained between thermochemical data and cation reactivity relating to the hardness: $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, which is the same presented by the enthalpy values for systems having two nitrogen atoms and the inverse order for matrix containing only one coordinative center. In the adsorption process involving the ethylenediamino magnesium phyllosilicate the acid-base interaction is preponderant, while for other material exist that influence the final value, where the cation hydration enthalpies give major contributions.

The mercaptopropyl magnesium phyllosilicate is destabilized under adsorption. The exothermic processes decrease in enthalpy in the sequence $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, which is the same of the adsorption capacity. The influence of some parameters were investigated where the main contribution was the free energies of solvation of cations.

Currículo Resumido

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- a. **Graduação:** Engenharia Química pelo Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, PB, 1986/1991.
- b. **Pós-Graduação:** Mestre em Química pelo Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 1992/1995.
Título: Quimissorção dos Cátions Metálicos de Ferro (III), Cromo (III) e Cobalto (II) sobre Sílica Gel Modificada com n-propilpiperazinaditiocarbamato em Solução Aquosa e Aplicações Catalíticas.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Professor Adjunto do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB. Concurso realizado em março de 1992.

PUBLICAÇÕES

1. M.G. Fonseca, J.G. Espínola, S.F. Oliveira, L.C. Ramos, A.G. Souza and C. Airoidi, Isotherm data of Cr^{3+} , Fe^{3+} and Co^{2+} adsorbed on surface of silica propylpiperazinecarbamato, *Colloids Surf., A*, 133, 205, 1998.
2. M.G. Fonseca and C. Airoidi, The action of silylating agents on chrysotile surface and subsequent reactions with 2-pyridine and 2-thiophene carboxaldehydes, *J. Mater. Chem.*, 9, 1375, 1999.
3. M.G. Fonseca, C.R. Silva, C. Airoidi, Aminated phyllosilicates synthesized via a sol-gel process. *Langmuir*, 15, 5048, 1999.
4. M.G. Fonseca and C. Airoidi, Phyllosilicate-like structure anchored silylating agents: calorimetric data on divalent cation-aminated centre interactions in lamellar cavity, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3687, 1999.

5. M.G. Fonseca, C.R. Silva, J.S. Barone and C. Airoidi, Layered hybrid nickel phyllosilicates and their reactivity into the gallery space. *J. Mater. Chem.*, 3, 789, 2000.
6. M.G. Fonseca and C. Airoidi, New layered inorganic-organic nanocomposites containing n-propylmercapto copper phyllosilicates. *J. Mat. Chem.*, 10, 1457, 2000.
7. M.G. Fonseca and C. Airoidi, Mercaptopropyl magnesium phyllosilicate - thermodynamics data on the interaction with divalent cations in aqueous solution. *Thermochim. Acta*, 6258, 2000.
8. M.G. Fonseca, J.S. Barone and C. Airoidi, Self-organized inorganic-organic hybrids induced by silylating agents with phyllosilicate like-structure and the influence of the adsorption of cations. *Clays Clays Miner.* *aceito*.
9. M.G. Fonseca, and Airoidi, C. New amino-inorganic hybrids obtained from talc silylation. *Mater. Res. Bull.*, 36, 2001.
10. M.G. Fonseca and C. Airoidi. Thermodynamics data of copper nitrate interaction with native and modified chrysotile fibers in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, submetido.
11. M.G. Fonseca and C. Airoidi, Some thermodynamics data amino chrysotile derivatives with nickel and cobalt cation interactions in aqueous solution. *Thermochim. Acta*, submetido.

Manuscritos a serem submetidos - fase final

12. M.G. Fonseca and C. Airoidi, Calorimetric study of modified talc matrices and copper interactions – an evidence of the chelate effect.
13. M.G. Fonseca, A.S. Oliveira and C. Airoidi, The immobilization of amine silanes onto lixivated chrysotile.
14. M.G. Fonseca, A.S. Oliveira and C. Airoidi, Thermochemical data of reaction of cobalt and nickel nitrate and modified lixivated chrysotile.
15. M.G. Fonseca, C. Pessoa, Y. Gushiken and C. Airoidi, Immobilization of copper hematoporphirin on modified talc – An electrochemical study.

16. M.G. Fonseca, C.R. Silva, and C. Airoidi, Synthesis of magnesium hybrid phyllosilicates obtained through sol gel process using a homolog series of urea silanes.

b. COMUNICAÇÕES APRESENTADAS EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

1. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Agentes sililantes ligados covalentemente em crisotila" 20ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QM-43, 1997.
2. M.G. Fonseca and C. Airoidi, "Adsorption of some divalent cations on modified 3-mercaptopropyltrimethosysilane Magnesium Silicate", Internacinal Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Campinas, 5-9 abril, P-53, 1998.
3. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Síntese e Caracterização de Dois Filossilicatos de Magnésio Aminados", 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QI-37, 1998.
4. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Síntese, Caracterização e Adsorção de Dois Filossilicatos Modificados com Mercaptopropil", 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QC-03, 1998.
5. M.G. Fonseca and C. Airoidi, "Calorimetric Study of the Interaction between Cu^{2+} and Zn^{2+} Cations with two Aminated Phyllosilicates. 15th Internacinal Conference on Chemical Thermodynamics, Porto, Portugal, July 26 - August 1, P4-20, 1998.
6. M.G. Fonseca and C. Airoidi, "The effect of adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} in two aminated magnesium phyllosilicates, IX Brazilian meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, P-141, 1998.
7. M.G. Fonseca, C.R. Silva and C. Airoidi, "New organic-modified phyllosilicates synthesized through sol-gel process", IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, P-127, 1998.
8. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Adsorção de Cobre em Crisotila Natural e Modificada com Grupos Aminados", 22ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QM-069, 1999.

9. M.G. Fonseca, C.R. Silva e C. Airoidi, "Síntese e Caracterização de Dois Filossilicatos de Níquel Modificados com Agentes Sililantes", 22ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QI-178, 1999.
10. M.G. Fonseca, C.R. Silva e C. Airoidi, "Obtenção de Filossilicatos Híbridos de Magnésio pela Rota Sol-gel, utilizando uma Série Homóloga de Alcoxissilanos com Grupos Funcionais da Uréia", 22ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QI-183, 1999.
11. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Termoquímica da Interação de Nitrato de Cobre com Fibras de Crisotila Nativa e Modificadas em Solução Aquosa",
II CBRATEC - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e
I Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria.
Poços de Caldas, Abril ,2000.
12. M.G. Fonseca, Andrea S. Oliveira, K. Cecon e C. Airoidi, "A Ação Quelante de Sílica Modificada com Grupos Aminados sobre Íons de Cobre e Cobalto - Dados Termoquímicos" II CBRATEC - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e I Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria.
Poços de Caldas, Abril, 2000.
13. M.G. Fonseca, Andrea S. de Oliveira, K. Cecon e C. Airoidi "Reação de Crisotila Lixiviada com Organossilanos", 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QM 90, 2000.
14. M.G. Fonseca, Andrea S. Oliveira, K. Cecon e C. Airoidi "Interação de Sulfatos de Cobre e de Cobalto com Crisotila Lixiviada contendo Grupos Aminados Imobilizados", 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QI 131, 2000.
15. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Silanização do Talco – Um Filossilicato de Magnésio", 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QM 164 , 2000.
16. M.G. Fonseca e C. Airoidi, "Síntese de Filossilicatos de Cobre Modificado Organicamente por Duas Rotas Distintas", 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QM 04, 2000.
17. M.G. Fonseca, C. Pessoa, Y. Gushiken e C. Airoidi, "Imobilização de Hematoporfirina de Cobre em Talco Propildietilenotriamino - Um Estudo Eletroquímico", 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QI 63, 2000.

18. A.L. Faria, F.G. Doro, M.G. Fonseca, C. Airoidi e M.D. Assis, "Preparação e caracterização de novos catalisadores metaloporfirínicos suportados. 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, QI 57, 2000.
19. M.G. Fonseca and C. Airoidi, "Calorimetric study of modified talc matrices and copper interactions – an evidence of the chelate effect", 12th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Copenhagen, Dinamarca, Agosto, 2000.
20. M.G. Fonseca and C. Airoidi, "Thermochemical data of reaction involving silylated chrysotile and divalent cations on aqueous solution", 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics and 55th Calorimetry Conference, Halifax, Canadá, Agosto, 2000.

ÍNDICE

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Uma breve abordagem sobre silicatos.....	02
1.2 Obtenção de filossilicatos organicamente modificados.....	08
1.2.1 Derivados orgânicos envolvendo reações apenas na superfície.....	09
1.2.2 Derivados orgânicos envolvendo reações na região interlamelar.....	12
1.2.3 Derivados obtidos pelo processo sol-gel.....	14
1.3 Crisotila – Estrutura, reações de modificação e aplicações.....	18
1.4 Interação de cátions metálicos com superfícies inorgânicas.....	21

2.0 OBJETIVOS.....24

3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....25

3.1 Reagentes.....	25
3.2 Modificação da crisotila com os agentes sililantes.....	25
3.3 Modificação da crisotila silanizada com aldeídos.....	26
3.4 Síntese dos filossilicatos de magnésio aminados.....	27
3.5 Síntese dos filossilicatos de magnésio e cobre 3-mercaptopropil.....	28
3.6 Caracterização.....	29
3.6.1 Análise elementar.....	29
3.6.2 Termogravimetria.....	29
3.6.3 Determinações espectroscópicas.....	29
i. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	29
ii. Ressonância magnética nuclear.....	29
3.6.4 Difractometria de Raios-X.....	30
3.6.5 Microscopia eletrônica.....	30
3.6.6 Medidas de área superficial.....	30
3.7 Adsorção de cátions.....	31
3.8 Titulação calorimétrica.....	31

3.9 Tratamento de dados.....	38
4.0 RESULTADOS.....	42
4.1 Crisotila e seus derivados.....	42
4.1.1 Análise elementar.....	42
4.1.2 Termogravimetria.....	44
4.1.3 Difratomia de Raios-X.....	48
4.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si	50
4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	52
4.2 Filossilicatos de magnésio modificados com grupos aminados.....	56
4.2.1 Difratomia de Raios-X.....	56
4.2.2 Análise elementar.....	60
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	62
4.2.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si	64
4.2.5 Termogravimetria.....	68
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	69
4.3 Filossilicato de magnésio e cobre modificados com mercaptopropil.....	73
4.3.1 Difratomia de Raios-X.....	73
4.3.2 Análise elementar.....	76
4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	78
4.3.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si	81
4.3.5 Termogravimetria.....	83
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	85
4.4 Adsorção dos cátions metálicos e calorimetria.....	89
4.4.1 Adsorção nos filossilicatos de magnésio aminados.....	89
4.4.1.1 Análise dos produtos por DRX.....	93
4.4.1.2 Análise dos produtos da adsorção por espectroscopia na região do infravermelho.....	100
4.4.1.3 Análise dos produtos da adsorção por termogravimetria.....	103
4.4.1.4 Análise dos produtos da adsorção por microscopia eletrônica de varredura.....	110

4.4.1.5 Calorimetria dos processos interativos.....	112
4.4.2 Adsorção no filossilicato de magnésio contendo o 3-mercaptopropil.....	115
4.4.2.1 Análise dos produtos por espectroscopia na região do infravermelho.....	117
4.4.2.2 Análise dos produtos por DRX.....	119
4.4.2.3 Calorimetria dos processos interativos.....	120
5.0 CONCLUSÃO.....	122
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1 – Representação das unidades estruturais dos silicatos em (a) um tetraedro onde a camada tetraédrica está constituída de hexágonos formados por seis unidades tetraédricas unidades entre si (figura 1a esquerda) e (b) um octaédrico mostrando a coordenação seis, em 1b (esquerda) é vista a presença das hidróxilas.....	04
Figura 2 – Estrutura de uma esmectita onde está representado um arranjo do tipo 2:1.....	07
Figura 3 – Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.....	10
Figura 4 – Estrutura do talco onde a parte amarela corresponde a camada de magnésio octaédrico e as partes em azul as camadas de sílica tetraédrica.....	17
Figura 5 – Representação da estrutura da crisotila (a) e da crisotila modificada (b), onde R = radical orgânico.....	19
Figura 6 – Representação das reações realizadas com a crisotila.....	26
Figura 7 – Representação da rota de obtenção dos filossilicados de magnésio modificados.....	27
Figura 8 – Esquema da rota de síntese de obtenção do filossilicato de magnésio ou cobre mercaptopropil.....	28
Figura 9 – Calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277 onde estão ilustrados (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostatizado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizado e (6) trocador de calor.....	32
Figura 10 – Apresentação do sistema de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores onde o em D ₁ temos o tipo hélice e em D ₂ o tubular e (E) ampola de reação.....	33
Figura 11 – Ilustração da curva potência versus tempo onde se observa os efeitos térmicos resultantes da titulação de nitrato de níquel sobre a matriz SILMg ₂	35

Figura 12 – Curvas da titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobalto com a matriz SILMg1, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (—●—), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (—■—) e resultante ΣQ_R (—▲—).....	36
Figura 13 – Isoterma da interação de nitrato de zinco com SILMg1, onde estão apresentados o número de moles fixados (Nf) versus a concentração do cátion metálico no equilíbrio (Cs). A reta é a forma linearizada da isoterma.....	39
Figura 14 – Calorimetria da interação de nitrato de níquel com o filossilicato SILMg1, apresentada pelo gráfico de Δ_{Rh} versus X. A linearização é dada por X / Δ_{Rh} versus X.....	41
Figura 15 – Curvas termogravimétricas de (a) crisotila, (b) CRI1, (c) CRI2, (d) CRI1L1, (e) CRI1L2, (f) CRI2L1 e (g) CRI2L2	45
Figura 16 – Curvas de DTG para (a) crisotila, (b) CRI2L1 (c) CR2 e (d) CRI2L2.....	46
Figura 17 – Dados de DRX para (a) crisotila, (b) CRI1, (c) CRI1L1 e (d) CRI1L2.....	48
Figura 18 – Dados de DRX para (a) crisotila, (b) CRI2, (c) CRI2L1e (d) CRI2L2.....	49
Figura 19 – Espectros de RMN de Si^{29} para a) CRI0, b) CRI1 e c) CRI2.....	51
Figura 20 – Espectros na região do IV de (a) CRI0, (b) CRI1, (c) CRI1L1, (d) CRI1L2 (e) CRI1L2red	53
Figura 21 – Espectros na região do IV de (a) CRI0, (b) CRI2, (c) CRI2L1, (d) CRI2L2 (e) CRI2L2red.....	54
Figura 22 – Estrutura sugerida para as fibras com os grupos ancorados.....	55
Figura 23 – Difractogramas de Raios-X para (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3...57	
Figura 24 –Esquema da distribuição das cadeias entre as lamelas de (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3, onde L é a espessura da parte inorgânica da rede, d é a distância lamelar e d* o comprimento da cadeia orgânica.....	59
Figura 25 – Espectros na região do infravermelho de (a) SILMg1, (b) SILMg 2 e (c) SILMg 3.....	63
Figura 26 – Espectros de RMN de C^{13} A) SILMg1 B) SILMg 2 e C) SILMg3.....	65
Figura 27 – Espectros de RMN de Si^{29} dos filossilicatos.....	66
Figura 28 – Curvas TG dos materiais (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3.....	68
Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura de uma partícula de (a) SILMg1 e (b) SILMg3. A barra representa 10 μm	70

Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura das partículas de (a) SILMg1 e (b) SILMg3. A barra representa 100 μm	71
Figura 31 – Representação planar da estrutura dos flossilicatos modificados.....	72
Figura 32 – Difractometria de Raios-X dos híbridos (a) SILCuSH, (b) SILMgSH e (c) SILMgSH/Cu.....	74
Figura 33 – Espectros na região do infravermelho de (a) SILMgSH/Cu, (b) SILMgSH e (c) SILCuSH.....	78
Figura 34 – Espectros de RMN de ^{29}Si de (a) SILMgSH e (b) SILCuSH.....	81
Figura 35 – Espectros de RMN de ^{13}C de (a) SILMgSH e (b) SILCuSH.....	82
Figura 36 – Curvas termogravimétricas e DTG dos híbridos (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/Cu e (c) SILCuSH.....	84
Figura 37 – Micrografias eletrônica de varredura das partículas de SILMgSH. A barra representa 10 μm	85
Figura 38 – Micrografias eletrônica de varredura das partículas de SILCuSH. A barra representa 10 μm	86
Figura 39 – Espectros de EDS dos híbridos (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/Cu e (c) SILCuSH.....	87
Figura 40 – Estrutura planar sugerida para o flossilicato de cobre mercaptopropil...	88
Figura 41 – Isotermas da interação dos cátions metálicos de Cu^{2+} (— ■ —), Zn^{2+} (— ● —), Ni^{2+} (— ▲ —) e Co^{2+} (— ▼ —) com os flossilicatos SILMg1 (a) e SILMg2 (b). Os valores de Cs (SILMg2) e Nf (SILMg1) foram multiplicados por 10.	90
Figura 42 – Estruturas sugeridos dos complexos de níquel/aminopropil e níquel/etilenodiamino nos espaços interlamelares de a) SILMg1 e b) SILMg2.....	92
Figura 43 – Difractogramas de Raios-X do híbrido SILMg1 (a) sem cobre e com teores de cobre de: b) 2,39, c) 4,11, d) 6,43 e e) 7,70 mmol g^{-1}	94
Figura 44 - Difractogramas de Raios-X do híbrido SILMg2 (a) sem cobre e com teores de cobre de: b) 2,12, c) 2,71, d) 3,61 e e) 4,54 mmol g^{-1}	95
Figura 45 – Difractogramas de Raios-X do híbrido SILMg2 (a) sem zinco e com teores de zinco de: b) 1,58, c) 1,80, d) 1,91, e) 2,10, f) 2,15 e g) 2,20 mmol g^{-1}	96

Figura 46 – Difratoformas de Raios-X de SILMg1 e SILMg2 com teores de níquel e cobalto (mmol g^{-1}): a) SILMg1 com $0,35\text{Co}^{2+}$, b) SILMg1 with $0,40\text{Co}^{2+}$, c) SILMg2 com $0,90\text{Co}^{2+}$, d) SILMg2 com $1,10\text{Co}^{2+}$, e) SILMg1 com $2,81\text{Ni}^{2+}$ e f) SILMg1 com $4,50\text{Ni}^{2+}$	97
Figura 47 – Espectros na região do infravermelho de a) SILMg1, b) SILMg1/ Co^{2+} , c)SILMg1/ Cu^{2+} , d) SILMg1/ Ni^{2+} e e) SILMg1/ Zn^{2+}	101
Figura 48 – Espectros na região do infravermelho de a) SILMg2, b) SILMg2/ Co^{2+} , c) SILMg2/ Cu^{2+} , d) SILMg2/ Ni^{2+} e e) SILMg1/ Zn^{2+} . O espectro em cima é uma expansão do espectro de SILMg2/ Cu^{2+} na região entre $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$	102
Figura 49 – Curvas termogravimétricas de a) SILMg2, b) SILMg2/ Ni^{2+} c) SILMg2/ Cu^{2+} , d) SILMg2/ Co^{2+} e e) SILMg2/ Zn^{2+}	105
Figura 50 – Curvas termogravimétricas de a) SILMg1/ Zn^{2+} , b) SILMg1/ Cu^{2+} , c) SILMg1/ Co^{2+} , d) SILMg1/ Ni^{2+} e e) SILMg1.....	106
Figura 51 – Curvas termogravimétricas e suas derivadas de (a) SILMg1/ Cu^{2+} e (b) SILMg2/ Cu^{2+}	107
Figura 52 – Micrografias eletrônica de varredura de (a) SILMg1/ Ni^{2+} , (b) SILMg1/ Cu^{2+} e (c) SILMg2/ Co^{2+}	111
Figura 53 – Gráfico comparativo entre a entalpia e o parâmetro de Pearson de metais em sistemas com SILMg1 e SILMg2.....	114
Figura 54 – Isotermas de adsorção de cátions Cu^{2+} —■—, Ni^{2+} —▲—, Co^{2+} —●— e Zn^{2+} —▼— sobre SILMgSH.....	115
Figura 55 – Espectros na região do infravermelho de (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/ Zn^{2+} (c) SILMgSH/ Co^{2+} (d) SILMgSH/ Ni^{2+} (e) SILMgSH/ Cu^{2+}	118
Figura 56 – Difratoformas de Raios-X dos híbridos (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/ Zn^{2+} e (c) SILMgSH/ Cu^{2+}	119

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo do grupos tetraédricos SiO_4	02
Tabela 2 – Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos.....	06
Tabela 3 – Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobalto com a matriz SiLMg1, onde estão apresentados o número de moles adicionados (N_{ad}) e os efeitos térmicos integrais da titulação $\Sigma_{tit}Q$, da diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante ΣQ_R	37
Tabela 4 – Percentagens de C, H, N e as razões C/N e N/S obtidas e (calculadas), crisotila (CRI0), para crisotila quimicamente modificada CRIX ($X = 1,2$) e suas respectivas formas aldeídicas derivadas CRI1LY e CRI2LY ($Y = 1,2$).....	42
Tabela 5 – Percentagens de C, H e N, relações C/N observadas (calculadas) e o número de grupos orgânicos presentes (n) nos híbridos por grama do material.....	60
Tabela 6 – Número de moles de magnésio totais N_{Mg} , octaédrico $N_{Mg(Oct)}$ e interlamelar $N_{Mg(inter)}$ nos híbridos.....	61
Tabela 7 – Quantidade em percentagens (%) das espécies de silício T^1 , T^2 and T^3 estimadas a partir do desdobramento dos picos de ressonância de RMN de ^{29}Si dos híbridos.....	67
Tabela 8 – Percentagens de carbono, hidrogênio e enxofre, razão C/S observada, n é o número de grupos orgânicos imobilizados e área superficial (s) dos híbridos.....	76
Tabela 9 – Atribuições das frequências de vibrações (cm^{-1}) observados nos espectros de infravermelho dos híbridos contendo o grupo mercaptopropil.....	79
Tabela 10 – Número de moles de magnésio (N_{Mg}), totais (N_f), trocados (N_{tro}) e adsorvidos (N_{ads}) e relação metal:ligante nos híbridos.....	91
Tabela 11 – Estudo termogravimétrico de SiLMg1 e dos minerais resultantes após sua interação com os cátions de cobre, zinco, níquel e cobalto.....	108
Tabela 12 – Estudo termogravimétrico de SiLMg2 e dos minerais resultantes após sua interação com os cátions de cobre, zinco, níquel e cobalto.....	109

Tabela 13 – Dados termoquímicos da interação filossilicatos híbridos SILMg1 e SILMg2 com os nitratos de cobre, zinco, níquel e cobalto em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K.....	112
Tabela 14 – Número de moles de magnésio (NMg), totais (Nf), trocados (Ntro) e adsorvidos (Nads) nos híbridos.....	116
Tabela 15 – Dados termoquímicos da interação de SILMgSH com os nitratos de cobre, zinco, níquel e cobalto em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K.....	120

1.0 INTRODUÇÃO

Nestas últimas décadas, uma variedade de superfícies foram aplicadas como suporte para imobilização de diferentes grupos funcionais, como por exemplo, os agentes sililantes.¹ Dentre essas superfícies a sílica gel tem-se destacado, sendo sua química de modificação bastante explorada.^{1,2} Por outro lado, inúmeros materiais, podem ser utilizados como a crisotila ou minerais hidroxilados. Normalmente, os minerais argilosos tem sido modificados pela intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos seus cátions interlamelares. Essa rota possibilitou a imobilização de catalisadores complexos na estrutura de minerais tornando possível reações no estado sólido semelhantes ao que se observava em solução.³ Isso minimizou muitas barreiras técnicas e tecnológicas associadas ao uso desses complexos como catalisadores homogêneos. Apesar da facilidade de efetuação de algumas dessas reações, o interesse por compostos sintéticos aumentou desde que se pode obter composição química definida e com estruturas cristalinas ou defeituosas, direcionando-os para aplicações específicas, como por exemplo, catálise. Mais recentemente, os filossilicatos modificados organicamente tem sido obtidos pelo processo sol-gel.⁴⁻¹² Desse modo a obtenção de novas estruturas, bem como o estudo mais detalhado das condições experimentais, aplicação desses novos compostos e até modelagem de sistemas são importantes na tentativa de descoberta de novos materiais.

No âmbito dessa abordagem uma curta revisão será apresentada envolvendo algumas considerações sobre os métodos de modificação química de superfície, destacando-se os filossilicatos de magnésio modificados organicamente, a crisotila e processos interativos de cátions metálicos com filossilicatos.

1.1 Uma breve abordagem sobre silicatos

A classe mineral dos silicatos é de maior importância do que qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de obtenção.¹³ Os silicatos são materiais formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros de SiO_4 , que encontram-se polimerizados para formar diferentes grupos de compostos. Foi observado que há uma relação entre condições de origem dos silicatos e esse grau de polimerização.¹³ Dependendo do grau de polimerização e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, em grupos tetraédricos, múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais.¹³ Assim, conforme, o arranjo os silicatos podem ser agrupados em classes como mostra a tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo do grupos tetraédricos SiO_4

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias – simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Dentre esses grupos a classe dos flossilicatos é a que possui uma maior participação dentro da química de materiais e dentre estes os minerais argilosos têm sido extensamente investigados. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm alumínio/magnésio hidratados.¹⁴

Os silicatos lamelares são constituídos de camadas tetraédricas de composição T_2O_5 (onde T é um cátion em vizinhança tetraédrica normalmente Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+}) em que cada grupo tetraédrico está unido entre si compartilhando três átomos de oxigênio (oxigênio basais) para formar a folha ou camada tetraédrica. A quarta posição que completa a coordenação tetraédrica (oxigênio axial) ocupa uma direção perpendicular à folha tetraédrica e ao mesmo tempo toma parte da camada adjacente em que, octaedros individuais são ligados lateralmente pelo compartilhamento das faces octaédricas.¹⁵ O plano comum de junção entre as camadas tetraédricas e octaédricas consiste de oxigênios axiais e grupos OH não compartilhados. Porém, em algumas espécies o íon fluoreto pode substituir o grupo OH. Nos flossilicatos, a maior parte possui hidroxilas e as peculiaridades estruturais associadas com esse íon são de importância para determinação de suas propriedades. Os cátions octaédricos normalmente são Mg, Al, Fe e Fe, mas outros cátions como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn também podem ocorrer em algumas espécies.¹⁵⁻¹⁷

Uma representação dos grupos tetraédrico e octaédrico é apresentado na figura 1, onde a coordenação dessas unidades pode ser visualizada.

A menor unidade estrutural contém três octaedros. Se todos os três estão ocupados com o cátion octaedricamente coordenado em seu centro, a camada é classificada como trioctaédrica. Se apenas dois dos octaedros estão ocupados e o terceiro está vago, a camada é classificada como dioctaédrica.¹⁶

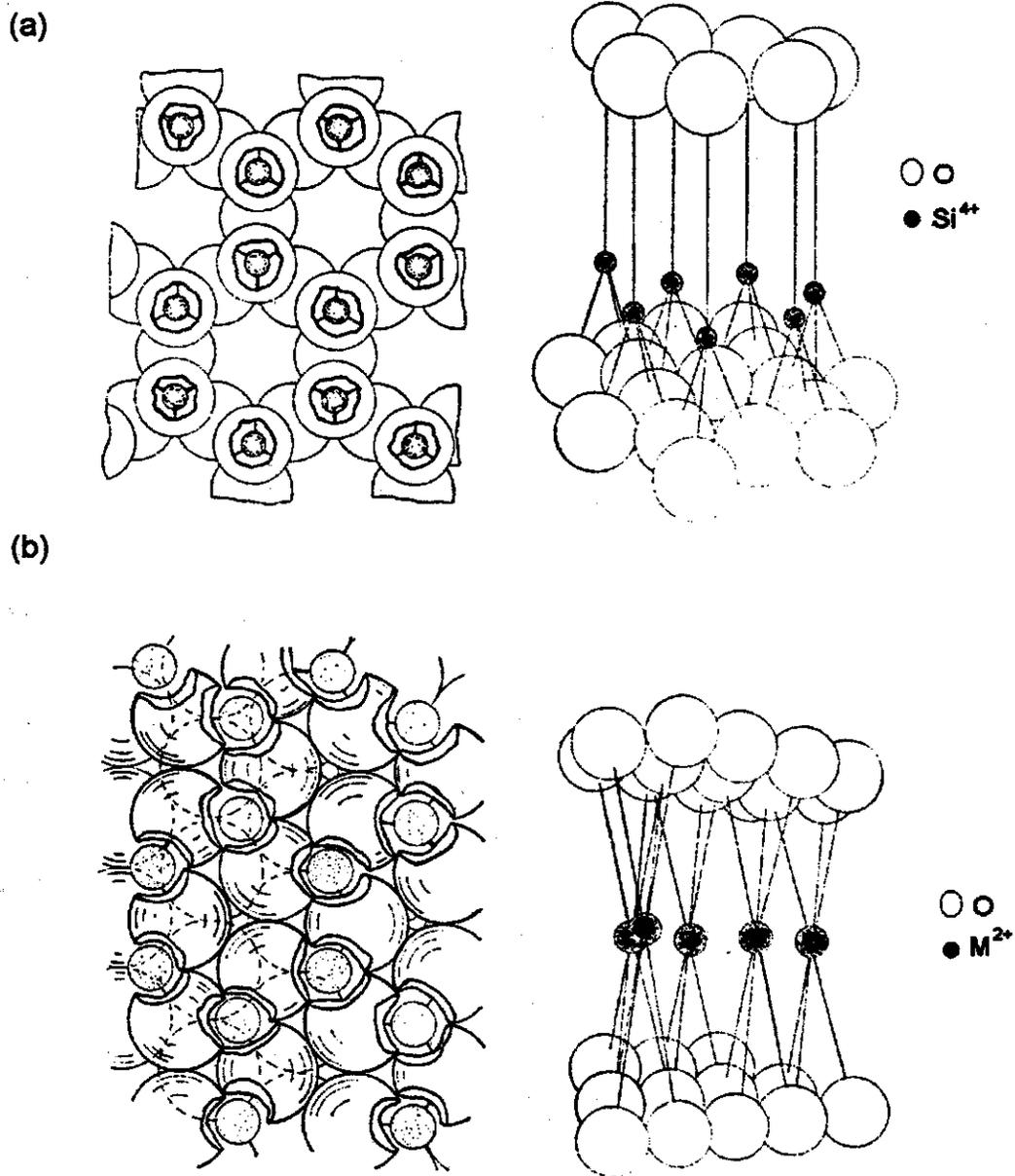


Figura 1 - Representação das unidades estruturais dos silicatos em (a) um tetraedro onde a camada tetraédrica está constituída de hexágonos formados por seis unidades tetraédricas unidades entre si (figura 1a esquerda) e (b) um octaédrico mostrando a coordenação seis, em 1b (esquerda) é vista a presença das hidroxilas.

Quando se une uma camada tetraédrica com uma octaédrica se obtém uma folha do tipo 1:1. Neste caso, os ânions não compartilhados na parte superior da camada octaédrica consiste inteiramente de grupos OH. Uma folha do tipo 2:1 é obtida quando uma camada octaédrica está em sanduíche com duas camadas tetraédricas.¹⁶ Neste caso, uma das camadas tetraédricas está invertida, assim o oxigênio axial se situa abaixo do plano basal e é compartilhado com a camada octaédrica que se encontra nesta posição. A ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos.¹⁵ Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações do tipo van der Waals.

Os filossilicatos estão classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito grupos. Esses grupos são subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar,¹⁵ conforme mostra a tabela 2.

A figura 2 ilustra a estrutura idealizada de uma esmectita, onde se observam as duas camadas tetraédricas e uma camada central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns às duas camadas formando uma lamela do tipo 2:1. As camadas crescem nas direções a e b e estão empilhadas com alguma ordem ou não ao longo do eixo c. Na região interlamelar se encontram os cátions compensadores de carga hidratados.¹⁸ Para o caso de um empilhamento desorganizado das lamelas ao longo do eixo c têm a formação das estruturas denominadas turbostráticas.

Tabela 2 - Classificação dos flossilicatos relacionados aos minerais argilosos

Tipo	Grupo	Sub-grupo	Espécies
de Lamela	(x = carga por fórmula)		
1:1	Serpentina-caolin	Serpentina	Crisotila, antigorita
	x~0	Caolin	Caolinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita	Talcos	Talco, willemseita
	x~0	Pirofilita	Pirofilita
	Esmectita	Saponita	Saponita, hectorita
	x~0.2-0,6	Montmorillonita	Montmorillonita, beidelita
	Vermiculita	Trioctaédricas	Vermiculita trioctaédrica
	x~0.2-0,6	Dioctaédricas	Vermiculita dioctaédrica
	Mica	Trioctaédricas	Biotita, lepidolita
	x~1	Dioctaédricas	Muscovita, paragonita
	Mica	Trioctaédricas	Clintonita
	x~2	Dioctaédricas	Margarita
	Clorita	Trioctaédricas	Chamosita
	x~variável	Dioctaédricas	Donbassita
		Di, trioctaédricas	Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita	Sepiolita	Sepiolita
	x~variável	Paligorskitas	Paligorskita

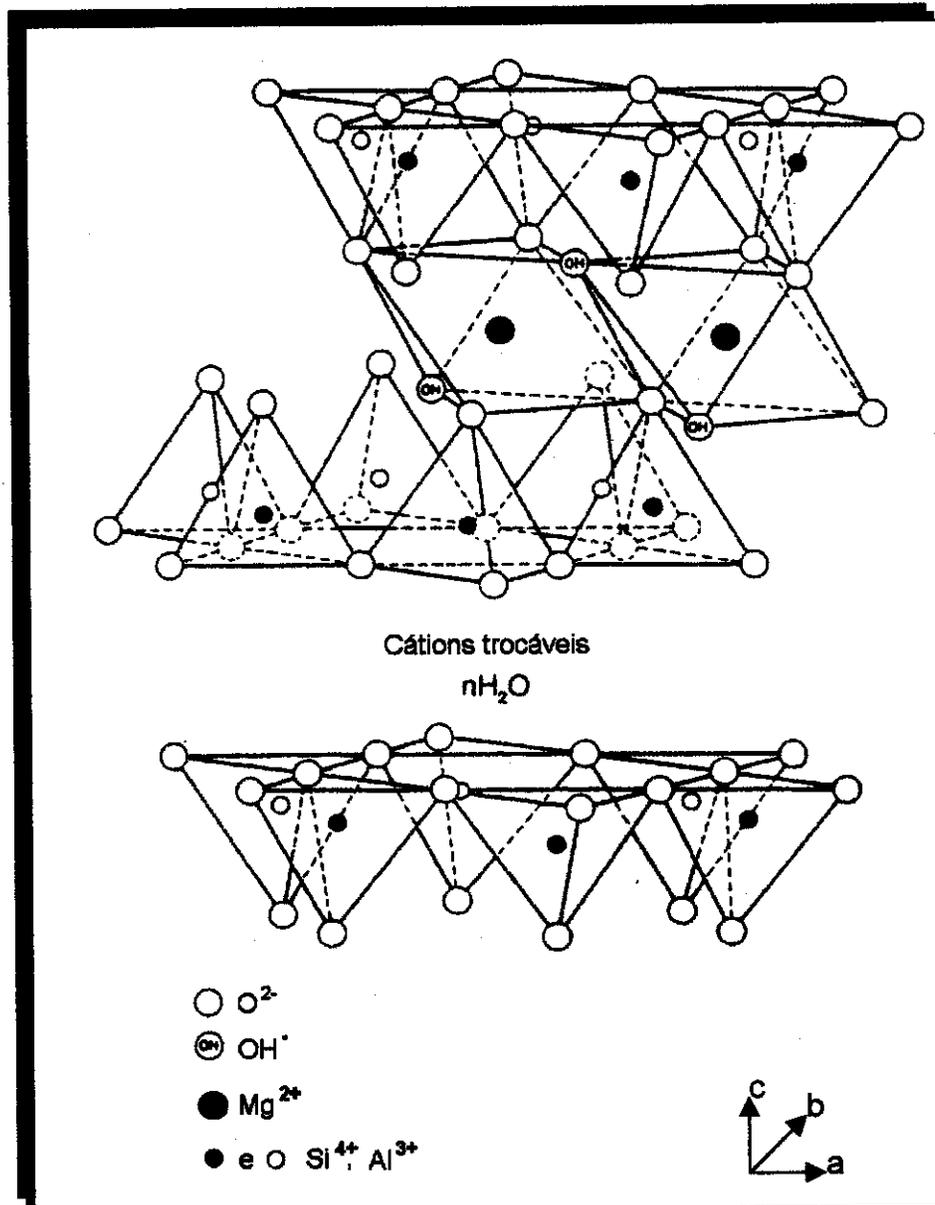


Figura 2 - Estrutura de uma esmectita onde está representado um arranjo do tipo 2:1

As reações de modificação química desses materiais irão envolver processos apenas na superfície quando se trata de lamela não expansível ou por

reações no espaço interlamelar como acontece em reações de troca iônica e processos de intercalação de moléculas neutras, complexos metálicos, polímeros ou organocátions. Desse modo, uma grande diversidade de reações e portanto, novos materiais podem ser explorados. Nesse trabalho, devido à grande extensão do tema, o enfoque será limitado à reações de obtenção de derivados orgânicos de filossilicatos naturais e sintéticos.

1.2 Obtenção de filossilicatos organicamente modificados

A síntese de silicatos híbridos inorgânicos-orgânico normalmente é feita por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado à superfície do material ou/e no espaço interlamelar ou ainda através do método sol-gel, no qual uma fase inorgânica é formada contendo simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura. A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica como altas estabilidades térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico como, a capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas. Um exemplo clássico poderia ser a utilização dessas matrizes em adsorção bioseletiva.¹ A idéia é a utilização de um suporte compatível com água, sendo inerte e mecanicamente durável. Desse modo, os primeiros materiais utilizados foram celulose e agarose por serem compatíveis com biomoléculas, enquanto que outros materiais como os plásticos foram descartados por ser hidrofóbico e desnaturar a proteína. Entretanto, a celulose por ser muito heterogênea e a agarose por ser compressível sobre altas pressões ou em colunas largas foram também descredenciadas. Assim a proposta foi a utilização de matrizes inorgânicas modificadas com grupos de

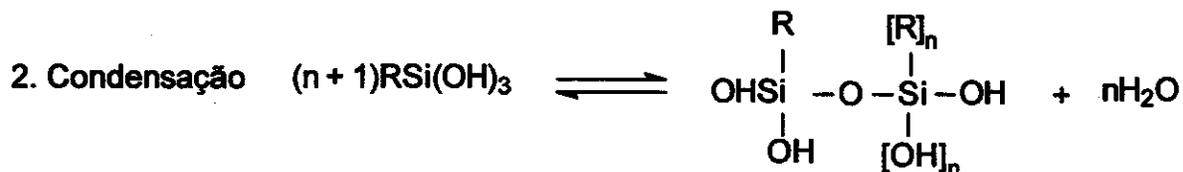
funcionalidades específicas por se mostrarem com bom desempenho para cromatografia líquida de alta eficiência operando tanto em alta como em baixas pressões.

Desse modo conforme a funcionalidade do grupo ancorado pode-se alterar a uma superfície hidrofílica em hidrofóbica ou lipofílica, direcionando a utilização dessas fases para fins cromatográficos específicos.¹

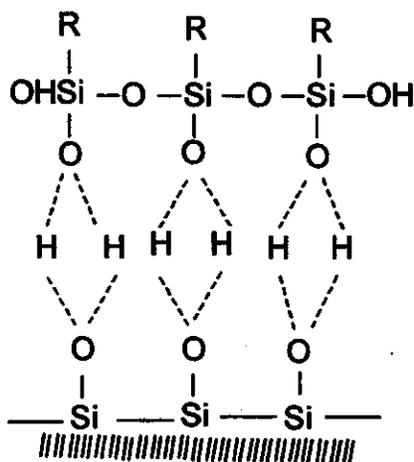
1.2.1 Derivados orgânicos envolvendo reações apenas na superfície

O processo de organofuncionalização de uma superfície consiste no uso de um modificador que contém um determinado grupo orgânico como alquilcoxissilano, que é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais.² O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia poderá sofrer novas reações aumentando o número de espécies imobilizadas. Esse procedimento experimental é bastante similar ao utilizado na obtenção de sílica gel modificada, como também, de outros óxidos inorgânicos como MoO_2 , SnO_2 e Al_2O_3 . No processo de silanização de superfícies dois métodos podem ser destacados:²

(a) Funcionalização por hidrólise de silanos em presença de água proveniente do substrato mineral, atmosfera ou gerada in situ. Nos métodos tradicionais, são utilizados os sistemas com solventes aquosos. No caso de um silano $\text{R}_n\text{SiR}'_{(n-4)}$ onde R' é um grupo hidrolisável, os grupos silanóis resultantes da hidrólise de R' são usualmente lábeis e condensam formando ligações siloxanos com outros grupos silanóis tanto da superfície do mineral como na solução. Tipicamente, os silanos hidrolisáveis condensam em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos. Esses oligômeros interagem com o substrato por ligação hidrogênio. Uma representação da silanização em meio aquoso de um substrato por um organosilano contendo três grupos hidrolisáveis é mostrado na figura 3.



3. Ligação de hidrogênio



4. Formação da ligação

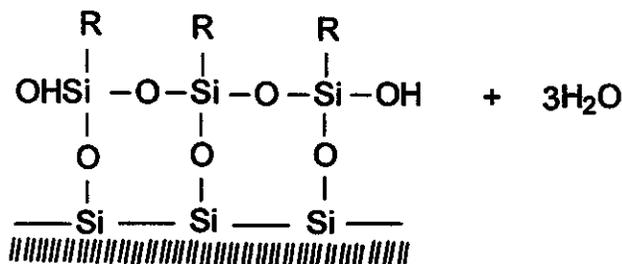


Figura 3 – Representação de um dos mecanismos possíveis da interação de um agente sililante com superfícies inorgânicas em meio aquoso.

Freqüentemente, neste caso ocorre um extensivo grau de ligações cruzadas, produzindo uma multicamada de silano tridimensional na superfície, ao invés de uma cobertura de monocamada bidimensional. Estes estudos constatam que a silanização em múltiplas camadas resulta em produtos instáveis sob condições alcalinas de pH.¹

As coberturas em monocamada podem ser produzidas pela reação do substrato com organossilanos contendo apenas um grupo hidrolisável. No entanto, as superfícies resultantes ainda exibem algumas características do mineral precursor devido à presença de grupos hidroxilas remanescentes.²

A silanização em meio aquoso é um método inconveniente por ser difícil controlar a extensão da oligopolimerização em solução, resultando em coberturas de superfície não reprodutíveis. Outros problemas envolvem o processo de cura em que as propriedades do substrato e as espécies em solução interagem com a superfície e influenciam na determinação das características da superfície modificada.²

Um exemplo recente desse tipo de processo foi utilizado na obtenção de caolinita modificada com silanos de diferentes funcionalidades¹⁹ e mica.^{20,21}

(b) Funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície via condensação com os silanóis da superfície ou hidroxilas na ausência de água. Deve-se destacar que para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Isso exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado a que será submetida a amostra poderá ser decisivo sobre a natureza do produto final.²² Na literatura poucos trabalhos são citados envolvendo a silanização de filossilicatos nessas condições. Um trabalho recente é a modificação de crisotila com silanos aminados e subsequente reação com aldeídos²³ e talco.²⁴

1.2.2 Derivados orgânicos envolvendo reações na região interlamelar.

A obtenção de derivados orgânicos de minerais pela incorporação de espécies orgânicas convidadas, por intercalação em redes hospedeiras lamelares inorgânicas permite uma oportunidade única para orientar e manipular espécies intercaladas e alterar reatividade, propriedades eletrônicas e ópticas de ambos hospede e hospedeiro e tem sido uma maneira efetiva para obtenção de nanosistemas inorgânico-orgânicos.²⁵⁻²⁸ Os nanocompósitos multilamelares inorgânicos-orgânico têm atraído considerável atenção em anos recentes devido à grande versatilidade desses sistemas.²⁸

Normalmente, os compósitos são formados por duas ou mais fases em escala micrométrica, enquanto que nanocompósitos são materiais obtidos por uma formulação em escala molecular ou nanométrica, o que permite um aumento da especificidade desses compostos.

Minerais argilosos formam um grupo de matrizes comumente chamadas de hospedeiros que favorecem a química de intercalação de várias moléculas orgânicas como aminas alifáticas ou aromáticas²⁹⁻³³, organocátions³⁴⁻³⁹, metaloporfirinas⁴⁰, complexos⁴¹⁻⁴⁷ ou polímeros⁴⁸⁻⁵⁷. A importância desses derivados está na sua utilização como materiais precursores para pilarização, adsorventes, catalisadores e eletrodos.⁵⁸⁻⁶⁰ No caso específico da obtenção de materiais pilarizados busca-se geração de porosidade, que direciona a aplicação do material, melhorando suas especificidade e seletividade. Nesse aspecto devido à natureza expansível, as esmectitas, como a montmorillonita, são bastante utilizadas ao longo dos anos para intercalação de aminas alifáticas, aromáticas e mais a recentemente, para intercalação de polímeros. Além disso, um outro grupo de filossilicatos bastante utilizados compreendem canemita, magadeita, caniaita e macatita.

Nesse aspecto, recentemente, surgiu uma nova classe de composto como é o caso dos nanocompósitos obtidos pela incorporação de material polimérico em

uma matriz inorgânica expandida. Um grande número de trabalhos podem ser citados, como por exemplo, o derivado epoxi-montmorillonita, após prévia intercalação de íons *n*-alquilamônio ($n \leq 8$), a intercalação do copolímero isobutileno, *p*-bromometilestireno e estireno em dodecilamônio vermiculita,⁵⁵ obtenção do derivado poliestireno montmorillonita⁵¹ e polivinilpiridina montmorillonita.⁵⁴ Esses compósitos possuem propriedades mecânicas e ópticas melhoradas e nesse caso o polímero confinado apresenta um ordenamento de mais alto grau.

Outros filossilicatos, como a caolinita, que devido a ligações de hidrogênio entre as suas lamelas, têm a capacidade de intercalar diretamente um número limitado de moléculas hóspedes como *N*-metilformamida (NMF)⁶¹⁻⁶⁴ e dimetilsulfóxido (DMSO).^{65,66} Neste caso, reações de intercalação de caolinita com outras moléculas ou mesmo a silanização é feita pelo método de deslocamento do hóspede, assim novas espécies convidadas podem ser intercaladas pelo deslocamento da entidade previamente intercalada. A idéia básica é que o alargamento no espaçamento lamelar permite inserir moléculas maiores como polímeros entre as camadas dos silicatos.⁶⁷ No caso de moléculas grandes como polímeros, a distância lamelar do silicato pode aumentar em tal extensão que ocorre a exfoliação do silicato em dimensão nanométrica e este se dispersa na matriz do polímero. Esses materiais apresentam a combinação única das propriedades de cada componente, mas dependendo da aplicação como em fotoquímica e aplicações ambientais ou como carga, o processo de exfoliação não é desejado. Assim vários sistemas são explorados, como polimida/montmorillonita.

No caso específico do método de intercalação de moléculas convidadas em filossilicatos seguindo-se de reações de silanização, um exemplo clássico é o trabalho com a magadeita com trimetilclorossilano pela intercalação prévia de NMF entre as lamelas do silicato.^{67,68} Neste caso, foi observado que o mecanismo de modificação do filossilicato é controlado pela coesão interlamelar e cinética de

reação. A coesão interlamelar devido às ligações de hidrogênio entre camadas adjacentes é atenuada pela intercalação prévia de moléculas polares ou íons grandes como polioxicações como por exemplo o íon de Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH)_{12}]^{7+}$, que expandem o espaçamento basal e torna os grupos Si-OH acessíveis aos reagentes.⁶⁹ A cinética dessas reações é governada por dois processos simultâneos: dessorção da molécula pré-intercalada e difusão dos agentes sililantes no espaço lamelar. Recentemente, magadeita dodeciltriamônio foi utilizada como intermediário para silanização com um fluoroalquilsilano.⁷⁰

A literatura conta com um pequeno número de trabalhos envolvendo a silanização de flossilicatos com a entrada do agente sililante diretamente no espaço interlamelar ou na superfície. Entre esses trabalhos destaca-se a silanização da montimorilonita com aminosilanos⁷¹ e imogolita que é um flossilicato tubular, que foi silanizada com aminopropiltrimetoxissilano na presença de água.⁷²

1.2.2.1 Derivados obtidos pelo processo sol-gel

Em anos recentes, os silicatos lamelares modificados organicamente têm sido obtidos pelo processo sol-gel, envolvendo as reações de copolimerização de íons metálicos em trialcóxissilanos. Desse modo, uma série de composto híbridos com diferentes funcionalidades podem ser sintetizados dependendo do agente sililante ou do sal metálico de partida.

Embora exista uma grande variedade técnicas de síntese envolvendo o processo sol-gel na obtenção de híbridos inorgânico-orgânico.⁷³ No entanto, torna-se difícil entender essas diferentes rotas sem um conhecimento do que seja o processo sol-gel.

O processo sol-gel é baseado na polimerização de precursores moleculares tais como os alcóxissilanos metálicos $M(OR)_n$.⁷⁴ As reações de hidrólise e condensação desses alcóxissilanos leva à formação de oxo-polímeros metálicos.

Uma das características principais oferecida pelo processo sol-gel é que permite a inserção de moléculas orgânicas em uma rede inorgânica. Os componentes inorgânicos-orgânico podem então ser combinados em escala nanométrica, originando os híbridos inorgânicos-orgânico. Esta técnica experimental apresenta algumas vantagens inerentes sobre outras na obtenção desses híbridos como o controle da estrutura, porosidade devido à formação de materiais meso ou microporosos, composição homogênea, pureza e habilidade para preparação de materiais modulados com partículas esféricas, fibras ou filmes finos.⁷⁵⁻⁷⁸

O processo sol-gel é geralmente dividido em dois estágios: hidrólise do alcóxido onde são produzidos os grupos hidroxilas e policondensação dos mesmos com os grupos alcóxidos remanescentes, podendo estas reações ocorrer tanto em meio ácido como básico.⁷⁸

As reações de hidrólise de sais inorgânicos e condensação das espécies hidrolizadas de alcóxidos em meio aquoso podem formar uma grande variedade de espécies químicas.⁷⁹ Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares, as quais originam dois tipos de géis, que são descritas na literatura como:

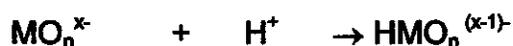
(a) géis coloidais em que os efeitos estéricos ou eletrolíticos no sol domina a formação do gel. A principal característica desse tipo de gel é a forma como as partículas individuais contidas no sol podem ser arrançadas durante o processo.

(b) géis poliméricos onde a velocidade e extensão da reação química levam à polimerização de agregados e interpenetração durante a gelatinização.

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira:

1. Hidrólise do precursor, levando à formação das ligações M-OH. A hidroxilação de sais inorgânicos é dependente principalmente do pH da solução aquosa, resultando em um cátion metálico ligado a três tipos diferentes de ligantes: aquo $[M(OH_2)]$, hidroso $[M-OH]$ ou oxo $[M=O]$:

- protonação de oxo-íons aniônicos:



- ou desprotonação de aquo-íons catiônicos:

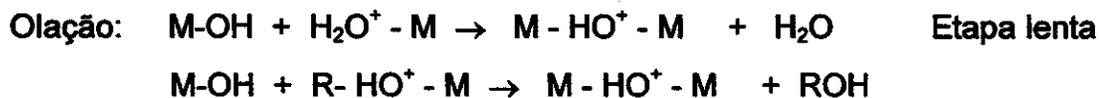


Em geral, a hidrólise é facilitada pelo aumento na densidade de carga no metal, pelo número de íons metálicos ligados por ligante hidroxó ou oxo, e o número de hidrogênios contidos no ligante. A hidrólise é inibida quando aumenta o número de ligantes hidroxó coordenados ao metal.

A hidrólise de alcóxidos é realizada pela adição de água:



2. Em ambos processos, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por:



A condensação via olação envolve a reação de hidroxó ou aquo íons $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo à uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo a cinética da reação depende da labilidade da ligação M-OH₂.

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo freqüentemente a reação de oxo-hidroxó íons $[(\text{MO}_x(\text{OH})_{n-x})]^{(n+x-2)}$. Quando a esfera de coordenação do metal não

está saturada, a reação ocorre por adição nucleofílica. Neste caso, os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. Quando a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, que é seguida da eliminação do grupo H_2O de saída.

Essas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética de oxidação é fortemente dependente do pH.

Os primeiros filossilicatos de magnésio e de níquel modificados foram obtidos com grupos metacrilado pela rota sol-gel,⁴ envolvendo as reações entre cloretos metálicos de magnésio ou níquel com 3-propilmetacrilatotrimetoxissilano catalisadas por base em meio aquoso. Depois desse trabalho, outros filossilicatos modificados de magnésio foram sintetizados contendo os grupos fenil, aminopropil, mercaptopropil e alquil de cadeias crescentes.^{6,7,9,10} Os filossilicatos de magnésio modificados têm estrutura similar à do talco. O talco é um filossilicato de magnésio trioctaédrico do tipo 2:1 sendo constituído de uma camada de magnésio octaédrico recheada por duas de sílica tetraédrica,¹⁶ conforme ilustra a figura 4.

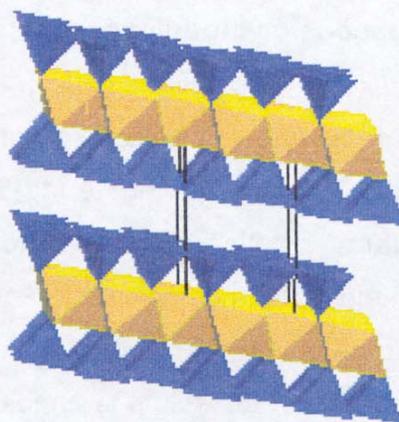


Figura 4 - Estrutura do talco onde a parte amarela corresponde a camada de magnésio octaédrico e as partes em azul as camadas de sílica tetraédrica.

No caso dos materiais modificados foi observado que entre as lamelas estão presentes os grupos orgânicos, conferindo ao material funcionalidades específicas dependendo da natureza química do grupo R ligado ao alcoxissilano de partida $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}$.

A importância desse processo está na obtenção de um material híbrido com estrutura similar ao talco, contendo os grupos orgânicos entre as lamelas e sem as impurezas comumente encontradas na estrutura do mineral ou na superfície, como ferro e níquel, por exemplo. Vale destacar que a obtenção desses compostos pela intercalação direta das moléculas orgânicas na matriz como se tem feito com esmectitas não é possível, devido à natureza não expansível do talco. Outro aspecto é a incompatibilidade do talco com materiais orgânicos, de modo que é baixa sua eficiência como agente de reforço.

Uma rota alternativa para obtenção dessas organoargilas seria a síntese hidrotérmica do mineral com a incorporação direta dos agentes entre as lamelas por difusão na formação da estrutura. No entanto, esses métodos requerem temperaturas altas e condições de reações cuidadosamente controladas levando extensos tempos de cristalização dos produtos.⁸⁰

1.3. Crisotila – Estrutura, reações de modificação e aplicações

A crisotila é um silicato de magnésio hidratado do grupo das serpentinas do tipo 1:1, com forma fibrosa, cuja fórmula empírica é $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.^{15,81,82} Apesar de ter textura fibrosa, a estrutura cristalina é a de um filossilicato lamelar, sendo constituída de uma rede hexagonal plana de sílica tetraédrica (tridimita) recoberta com uma camada de hidróxido de magnésio (brucita) em que apenas de um lado, duas a cada três hidroxilas estão substituídas pelos oxigênios axiais dos tetraedros SiO_4 . A distância lamelar a que se refere a distância repetitiva entre as folhas compostas deste tipo é de 730 pm. Pelo fato dos parâmetros de cela da camada de brucita ($a = 540 \text{ pm}$ e $b = 930 \text{ pm}$) serem superiores aos

correspondentes da camada de tridimita ($a = 500 \text{ pm}$ e $b = 870 \text{ pm}$) há um elevado grau de distorção, levando ao encurvamento da camada composta brucita-tridimita, com a formação de uma estrutura de tubos concêntricos, com os tetraedros SiO_4^{4-} do lado interno da fibra, representada na figura 5a. Observa-se, que a estrutura consiste então, de uma camada de sílica tetraédrica, que é coberta com uma camada de hidróxido de magnésio. A superfície da fibra está recoberta por hidroxilas ligadas ao magnésio, que estão parcialmente expostas devido ao enrolamento da camada de brucita. As reações de modificação desse material envolvem as hidroxilas superficiais não impedidas, como mostra a figura 5b. As folhas concêntricamente fechadas formam uma fibrila de crisotila, que é constituída de uma parede com doze a vinte camadas de brucita-tridimita de espessura de 730 pm cada uma. Os resultados de microscopia eletrônica mostraram que o diâmetro médio externo das fibrilas é da ordem de 25.000 pm e o interno de 10.000 pm .¹⁵

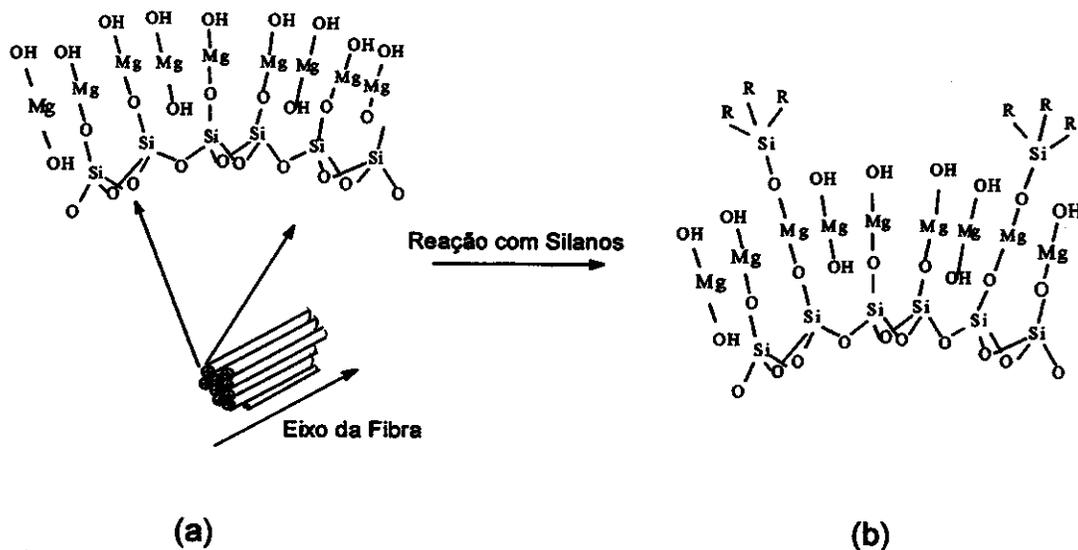


Figura 5 - Representação da estrutura da crisotila (a) e da crisotila modificada (b), onde R = radical orgânico.

Do ponto de vista ambiental, inúmeros estudos são dedicados à crisotila devido ao seu caráter de toxidez, provocado pela inalação das fibrilas, principalmente as de tamanho reduzido. Recentemente, observou-se que a toxidez de vários minerais, inclusive crisotila, está intrinsecamente relacionada à reatividade das hidroxilas externas presentes na camada de brucita.⁸³ Portanto, estudos envolvendo a quantificação dos sítios ácidos e básicos da superfície da crisotila são fundamentais para sua caracterização tanto do ponto de vista biológico como químico. Com a utilização de óxido de nitrogênio como sonda observou-se que a crisotila possui sítios de caráter básico devido à adsorção desse gás em baixas pressões pela superfície externa e em altas pressões pelas camadas internas. Outro estudo destacado, tem sido os trabalhos⁸⁴ que quantificaram a existência de $3,8 \times 10^{18}$ OH/m² sítios adsortivos básicos (Lewis) utilizando ácido benzóico que é um forte receptor de elétrons, enquanto com CO₂ apresenta-se como fraco receptor de elétrons verificaram $3,8 \times 10^{17}$ OH/m². Essas determinações mostraram que a crisotila tem uma grande quantidade de sítios doadores na superfície Mg(OH)₂ e portanto, possui atividade catalítica. No entanto, esses resultados podem diferir de uma amostra para outra, pelo fato da crisotila ser um material natural, suas propriedades podem ser variáveis devido às diferentes condições em que foram cristalizadas, presença de elementos substitucionais como ferro ou impurezas e também pelas condições em que as fibrilas são submetidas durante o processo de beneficiamento.⁸²

No aspecto da modificação química da crisotila inúmeros trabalhos de modificação com agentes como POCl₃^{85,86}, TiCl₃⁸⁷, hidrocarbonetos⁸⁸⁻⁹⁰ e organossilanos⁹¹ foram desenvolvidos. Especificamente, no tocante, às reações com organossilanos tem-se destacado as reações com clorossilanos, cujo mecanismo de interação consiste na geração de ácido clorídrico em solução, que ataca a camada externa de brucita deixando exposta a camada de tridimita. Essa tridimita comporta-se similarmente à sílica gel, portanto, os grupos orgânicos

oriundos do agente sililante são covalentemente ligados à estrutura da fibra na camada interna de sílica que ficou exposta.

A crisotila é um material natural com propriedades mecânicas, térmicas e químicas que permite sua utilização em diversos segmentos da indústria de fibrocimento, como isolante térmico e acústico, como carga ou reforço em diversos tipos de blendas poliméricas, lonas de freio e tecido anti-fogo.⁹² Devido às suas propriedades de adsorção, tem sido aplicada juntamente com celulose na confecção de filtros de profundidade,⁹³ os quais são utilizados na fabricação de vacinas, clarificação de fermentados alcoólicos e mesmo para filtração aprotogênica de injetáveis.

Na literatura são inúmeros os trabalhos que destacam o uso de crisotila como suporte para catalisadores inorgânicos,⁹⁴⁻⁹⁶ enzimas,⁹⁷ microrganismos⁹⁸ ou mesmo como precursor para síntese de zeólitas.⁹⁹

Neste trabalho, as fibras de crisotila brasileira proveniente da Mina de Canabrava, situada em Uruaçu (GO) foram modificadas com agentes sililantes nitrogenados de cadeia crescente e posterior reação das superfícies silanizadas com aldeídos contendo cadeias cíclicas e átomos doadores como nitrogênio ou enxofre objetivando a obtenção de novos materiais. Essas fibras modificadas poderão apresentar características físico-químicas superiores à crisotila natural, como por exemplo, suas capacidades de adsorção tanto de compostos orgânicos como inorgânicos, que poderão ser potencialmente melhoradas.

1.4. Interação de cátions metálicos com superfícies inorgânicas

O fenômeno de adsorção de metais tem um papel importante em muitos campos da ciência e aplicações tecnológicas em muitos processos industriais, como por exemplo, separação de misturas, processos catalíticos, purificação da água e o tratamento de efluentes industriais.^{100,101} As formas de sorção comumente encontradas são a sorção física, química e a de troca iônica.¹⁰¹

A adsorção física ocorre quando uma espécie é adsorvida na superfície externa de um mineral através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo ou forças de van der Waals. Neste tipo de interação não há um arranjo molecular tridimensional e ocorre principalmente na adsorção de metais por silicatos.

A adsorção do íon metálico é dependente de fatores específicos do adsorvente tais como a densidade de sítios de adsorção e acidez, e do adsorbato através da constante de dissociação entre o metal e os sítios de superfície.

A adsorção química caracteriza-se pela associação química direta entre íons ou moléculas na fase sólida como ocorre entre as matrizes inorgânicas modificadas como sílica gel modificada organicamente contendo grupos que possuem átomos coordenantes como nitrogênio, oxigênio ou enxofre e cátions metálicos em soluções aquosas e não-aquosas.

A natureza dessas interações está associada à formação de complexos envolvendo os centros básicos coordenantes e os cátions metálicos que atuam como ácidos ou em troca iônica.

Na troca iônica, os metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do mineral. Esse mecanismo é característico de argilominerais, onde diversos flossilicatos como montimorrilonita, vermiculita ou caolinita tem sido amplamente utilizados em processos de troca iônica com diversos cátions metálicos como metais alcalinos,¹⁰²⁻¹⁰⁵ metais de transição¹⁰⁶⁻¹¹¹ e lantanídeos.¹¹²⁻¹¹⁶

O processo de troca iônica pode envolver além da adsorção de cátions como de ânions, dependendo dos grupos ativos do sólido, como foi realizado recentemente com a bentonita.

Uma grande variedade de matrizes modificadas com diferentes agentes quelantes têm sido obtidas em nosso laboratório. A sílica gel contendo grupos β -dicetoamina,¹¹⁷ derivados da uréia,¹¹⁸ mercaptanas,¹¹⁹⁻¹²¹ e acetilacetona^{122,123} têm sido amplamente utilizada nesses trabalhos. A presença destes grupos, permite

que ocorra a adsorção de cátions de metais de transição, através da formação de um complexo mono ou polidentado, caracterizado pelo compartilhamento de elétrons disponíveis do centros básicos com os respectivos cátions. Tal propriedade complexante destes sítios ativos, confere à sílica a habilidade de extrair e pré-concentrar cátions em soluções aquosas. No caso dos híbridos contendo grupos $-NH_2$, tem-se observado que estes complexam bem com cátions, como por exemplo Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} .¹²⁴⁻¹²⁷ Outros trabalhos recentemente desenvolvidos em nosso grupo, envolvem a imobilização de grupos mercaptopropil, onde o sítio ativo da superfície são os grupos $-SH$.¹²⁸⁻¹³⁰ Nos estudos de adsorção foram utilizados os íons Ag^+ , Cd^{2+} e Hg^{2+} , onde as isotermas seguem o modelo de Langmuir e a superfície modificada mostrou ter uma maior afinidade pelos íons Hg^{2+} .^{129,130}

2.0 OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos:

- a) Síntese e caracterização de derivados da crisotila resultantes do ancoramento de silanos aminados e posterior reação com os aldeídos derivados da piridina e tiofeno.
- b) Síntese e caracterização de flossilicatos de magnésio modificados com aminossilanos de cadeia crescente.
- c) Síntese e caracterização de flossilicatos de magnésio e cobre modificado com o grupo mercaptopropil.
- d) Avaliação da influência de sais metálicos sobre os flossilicatos modificados e caracterização dos produtos das adsorções.
- e) Termoquímica da interação dos nitratos metálicos de cobre, zinco, níquel e cobalto com os flossilicatos obtidos em solução aquosa à $298,15 \pm 0,02$ K.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

- As amostras de crisotila 7ML foram fornecidas pela empresa SAMA, Uruaçu, Goiás, Brasil, cujas percentagens em peso de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 e H_2O foram 42,5; 1,12; 38,2; 4,05 e 14,13%, respectivamente.

- Os agentes sililantes 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, aminopropiltrimetoxissilano, etilenodiaminopropiltrimetoxissilano e dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano (Aldrich) foram utilizados sem purificação.

- O cloreto de magnésio hexaidratado (Fluka) e os nitratos divalentes de cobre (Merk), níquel (Nuclear), cobalto (Merck) e zinco (Nuclear), e hidróxido de sódio (Merck) foram utilizados também sem purificação.

- Os solventes metanol, etanol e xileno foram utilizados após secagem. (Merck)

- Os compostos 2-piridina e 2-tiofeno carboxialdeído (Aldrich) foram destilados a vácuo.

- Sal dissódico de EDTA p.a. e óxido de zinco (Carlo Erba) foram usados sem prévia purificação.

3.2 Modificação da Crisotila com os agentes sililantes

As amostras de crisotila foram lavadas inicialmente sob um fluxo forte de água em uma peneira de 0,0062 mm por 10 min. Depois, o material foi seco durante 12 h a 393 K. A ativação foi feita aquecendo-se as amostras a 393 K durante 48 h sob vácuo. Na funcionalização após um estudo sistemático onde variou-se o tempo de reação entre 2 e 7 dias e a quantidade de amostra entre 3,0 e 10,0 g, a melhor condição de síntese consistiu no uso de 5,0 g de amianto ativado com 5,0 cm^3 de 3-aminopropiltrimetoxissilano (silano 1, $\text{PM} = 179,3 \text{ g mol}^{-1}$ e $d = 1,027 \text{ g cm}^{-3}$) ou (N-[3-(trimetoxissilil)propil]etilenodiamino (silano 2, $\text{PM} = 222,36 \text{ g mol}^{-1}$ e $d = 1,028 \text{ g cm}^{-3}$) em 250 cm^3 de xileno. A suspensão foi refluxada

sob atmosfera de nitrogênio em 353 K durante 5 dias com agitação mecânica. Depois de fria, a mistura foi filtrada, sendo as fibras lavadas com etanol e secas sob vácuo por 48 h a 353 K, resultando nas matrizes nomeadas CRI1 e CRI2.

3.3 Modificação da crisotila silanizada com aldeídos

Em etapa posterior, as amostras das superfícies aminadas foram suspensas em xileno sob atmosfera de nitrogênio à 353 K e mecanicamente agitadas. À suspensão foi adicionado 2-piridinacarboxialdeído (L1) ou 2-tiofenocarboxialdeído (L2) dissolvidos em xileno. Este sistema permaneceu em reação durante 48 h. Os produtos CRI1L1, CRI1L2, CRI2L1 e CRI2L2 foram filtrados, lavados com etanol e secos em vácuo por 48 h a 353 K. Os produtos foram tratados com solução aquosa de boroidreto de sódio por 5 h. Na figura 6, tem-se um esquema de reações feitas com a crisotila.

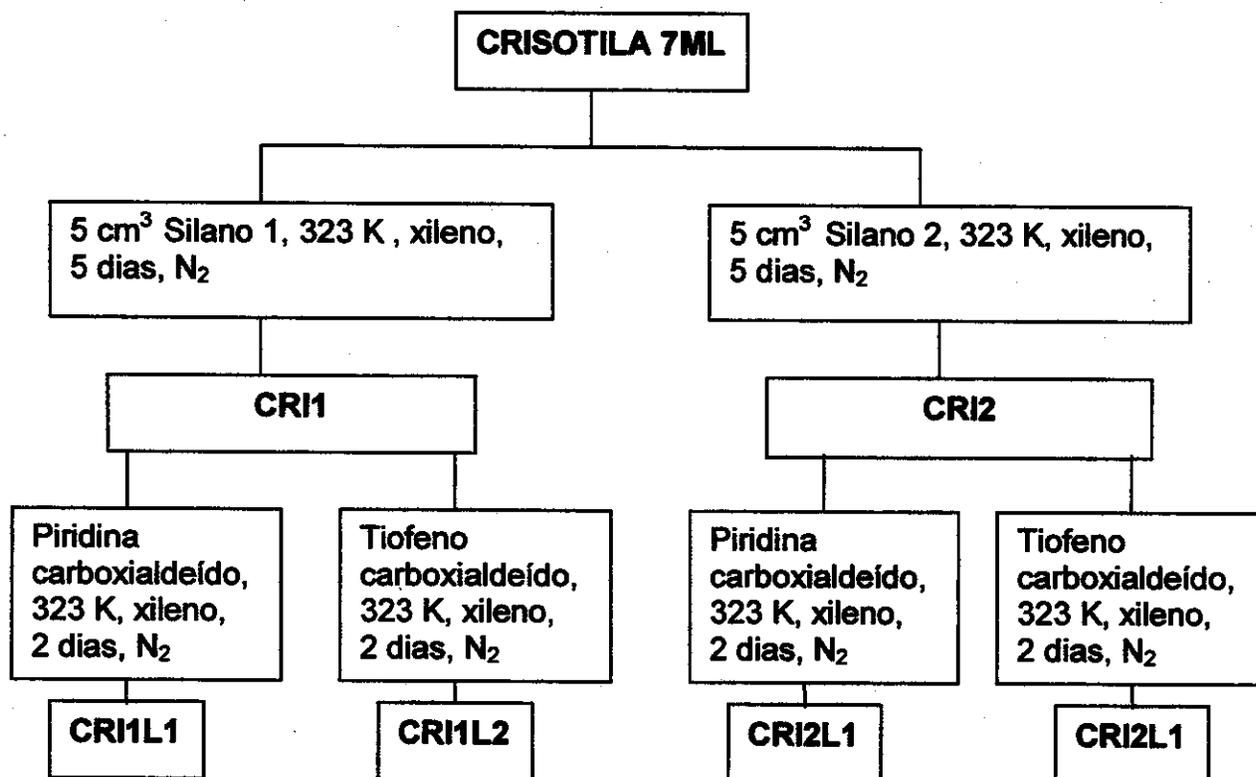
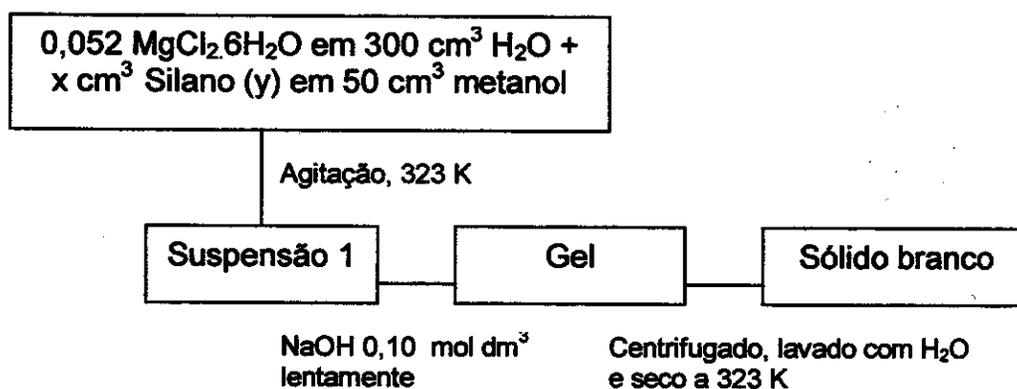


Figura 6 – Representação das reações realizadas com a crisotila

3.4 Síntese dos Filossilicatos de Magnésio Aminados

Uma amostra de 0,052 mol de cloreto de magnésio hexaidratado foi dissolvidos em 300 cm³ de água desionizada. Essa solução foi colocada em agitação sob aquecimento à 373 K até ebulição. Em seguida, foi adicionado gota a gota uma solução 1,39 mol dm⁻³ do silano aminopropiltrimetoxissilano, etilenodiaminopropiltrimetoxissilano ou dietilénotriaminopropiltrimetoxissilano em metanol, que originaram SILMg1, SILMg2 e SILMg3, respectivamente. A razão molar Si/Mg foi de 4/3, que é a mesma relação molar encontrada no talco. Nesta fase observou-se a formação de uma suspensão esbranquiçada. Logo após, foram juntados lentamente 500 cm³ de solução aquosa de hidróxido de sódio 0,10 mol dm⁻³ sob agitação e mantendo-se o aquecimento. Essa última suspensão foi envelhecida por 5 dias à 323 K, originando um gel que foi centrifugado, lavado com água e seco à 323 K por mais 5 dias. Uma massa quebradiça foi formada resultando em um pó branco, após a masseração, conforme a rota da figura 7.



x = 12,0 cm³ se y = aminopropiltrimetoxissilano, SILMg1.

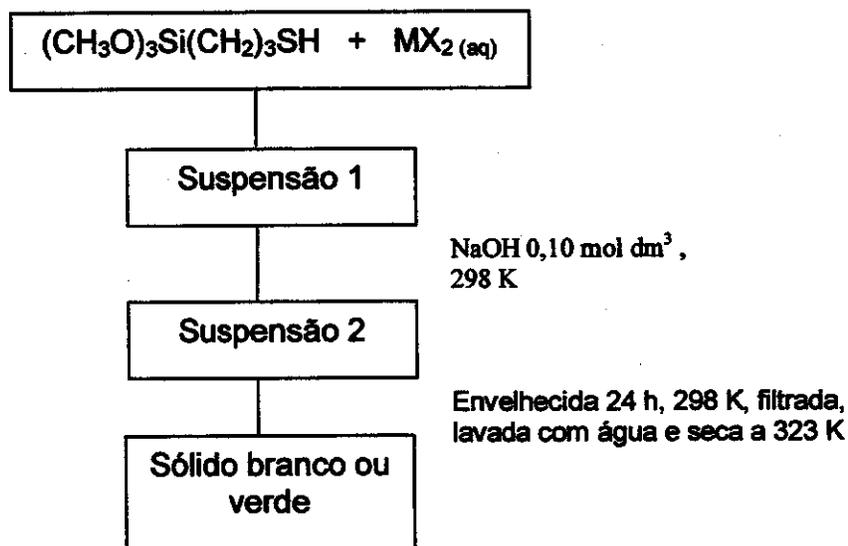
x = 15,0 cm³ se y = etilenodiaminopropiltrimetoxissilano, SILMg2.

x = 17,0 cm³ se y = dietilénotriaminopropiltrimetoxissilano, SILMg3.

Figura 7 - Representação da rota de obtenção dos filossilicatos de magnésio modificados

3.5 Síntese do Filossilicato de Magnésio 3-Mercaptopropil

Uma solução aquosa de cloreto de magnésio (ou nitrato de cobre) reagiu com uma mistura de metanol contendo o agente sililante à temperatura ambiente, formando imediatamente um sólido branco (ou verde). A relação molar Si/Mg foi 4/3. A suspensão foi agitada 1 h, sendo então gotejada uma solução aquosa de hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. A quantidade de íons sódio em solução foi equivalente àquela de íons cloreto da mistura. A suspensão final foi envelhecida por 24 h à temperatura ambiente, seguindo de filtração e lavagem em água desionizada até pH neutro. O sólido final foi seco sob vácuo por 48 h à 323 K. Esses materiais foram nomeados SILMgSH ou SILCuSH. Um esquema deste processo de síntese encontra-se na figura 8.



$\text{MX}_2 = \text{MgCl}_2$ para síntese do SILMgSH ou
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para síntese do SILCuSH

Figura 8 - Esquema da rota de síntese de obtenção do filossilicato de magnésio ou cobre mercaptopropil

3.6 Caracterização

3.6.1 Análise elementar

A análise elementar de CHNS teve o objetivo de determinar os teores de grupos orgânicos imobilizados no material. Estas análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram feitas em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400. As análises elementares de magnésio e cobre foram feitas por absorção atômica, após abertura das amostras utilizando ácido fluorídrico com combinação com ácido nítrico e sulfúrico.

3.6.2 Termogravimetria

A termogravimetria foi utilizada como método de determinação da estabilidade térmica dos compostos e acompanhar a efetividade das reações sugeridas.

As perdas de massa foram determinadas por termogravimetria obtidas em um instrumento da DuPont, modelo 1090 B, acoplado à uma termobalança 951, com amostras pesando cerca de 15 mg e com velocidade de aquecimento de $0,16 \text{ K s}^{-1}$ em atmosfera de argônio.

3.6.3 Determinações espectroscópicas

i. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro FTIR Bomem da série MB pelo método da pastilha em KBr com 1% de amostra em 30 varreduras na região entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

ii. Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ^{13}C e ^{29}Si foram obtidas pelas técnicas de polarização cruzada (CP) com rotação no ângulo mágico (MAS) e de desacoplamento de alta potência (HPDEC) com MAS em um espectrofotômetro AC 300/P Bruker operando a 75,47 MHz para o ^{13}C com pulso de 3 s e tempo de contato de 3 ms e 59,63 Hz para o ^{29}Si com tempo de repetição de pulso de 60 s e largura de pulso de 45° . Para a crisotila a técnica de HPDEC na obtenção dos espectros de ^{29}Si foi feita com velocidade de repetição de pulso de 10 s, velocidade de giro de 4kHz, largura de pulso de 45° e tempo de aquisição de 60 s.

3.6.4 Difratometria de Raios-X

Essas medidas foram importantes para determinação da cristalinidade da amostras sintetizadas.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu modelo XD3A, na faixa de $2\theta = 1,4^\circ - 70^\circ$ utilizando como fonte a radiação $\text{Cu } K\alpha$.

3.6.5 Microscopia eletrônica

Essas determinações foram importantes para seguir a morfologia e tamanho médio de partículas. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundário em um microscópio Jeol JSTM-300, usando análise EDS. Inicialmente, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento da Plasma Science.

3.6.6 Medidas de área superficial

As determinações de área superficial foram feitas através do método BET através das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, obtidas usando o analisador Flowsorb II 300 da Micromeritics. Inicialmente, as amostras foram aquecidas previamente à 333 K e à 393 K no caso específico da crisotila original.

3.7 Adsorção de Cátions

O método da batelada foi usado para adsorção dos cátions em meio aquoso no filossilicato. Nessas medidas, amostras de aproximadamente 20 mg do sólido foram suspensas em 25,0 cm³ soluções aquosas de cátions divalentes, com concentrações variando entre 4,0 x 10⁻⁵ a 0,15 mol dm⁻³. A suspensão foi mecanicamente agitada em um banho termostaticado à 298 K. O equilíbrio do processo foi alcançado entre 6 a 12 h. Para cada ponto da isoterma alíquotas de 5,0 a 0,50 cm³ foram removidas da solução sobrenadante e a quantidade de metal remanescente foi determinada pelo método convencional de titulação complexométrica com EDTA (Ni), método iodométrico usando tiosulfato como titulante (Cu) e absorção atômica (Co e Zn). Essas determinações foram feitas em duplicata. As quantidades de adsorvidas N_f foi calculado aplicando a expressão, $N_f = (N_i - N_s)/m$, onde N_i e N_s são os números de moles dos cátions no início e no equilíbrio em solução e m é a massa do material em grama.

3.8 Titulação Calorimétrica

Os efeitos térmicos resultantes da quimissorção dos cátions metálicos com o filossilicato foram acompanhados em um sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277, utilizando o sistema ilustrado na figura 9. Esse equipamento vem sendo utilizado em nosso grupo no monitoramento de diferentes processos interativos envolvendo diferentes tipos de sistemas como a intercalação de aminas alifáticas e aromáticas em fosfato de titânio amorfo e cristalino,¹³¹⁻¹³⁴ troca iônica em matrizes de fosfato de titânio,¹³⁵ adsorção de cátions metálicos em filossilicatos

modificados^{128,136} e quitosana¹²⁴ ou sílica gel modificada¹³⁷ ou mesmo crescimento de microorganismo em solo^{138,139}.

Inicialmente, as amostras são introduzidas no aparelho através dos cilindros de medidas, que estão mantidos à temperatura de $298,15 \pm 0,02$ K, por meio de um banho termostaticado.

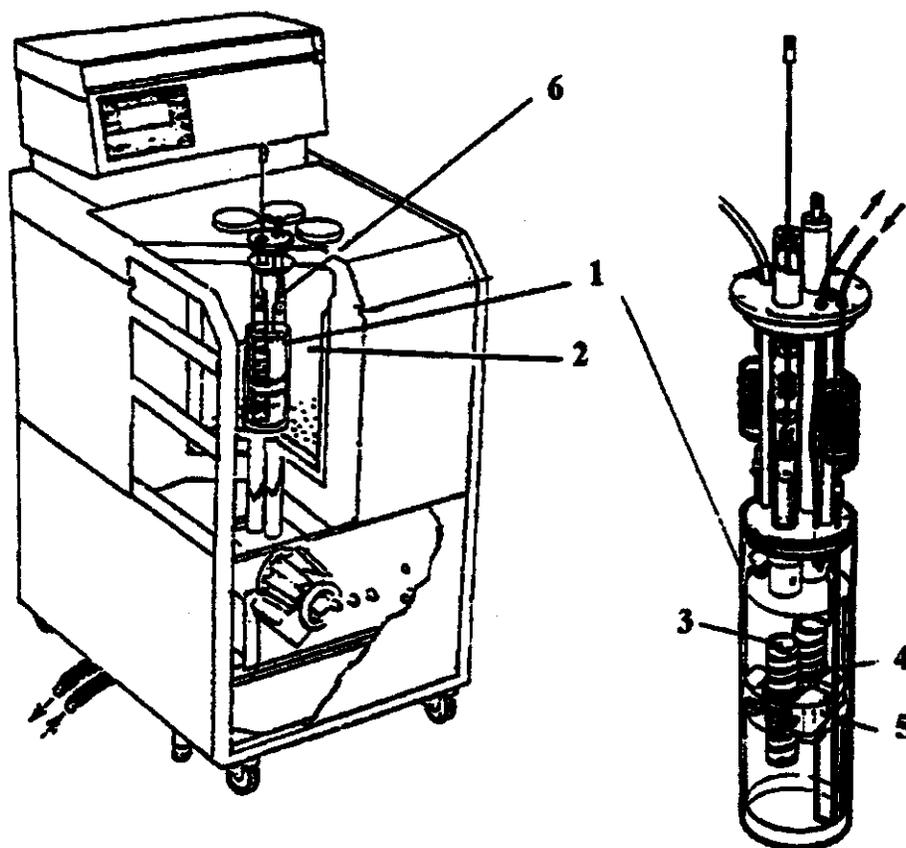


Figura 9 - Calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277 onde estão ilustrados (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostaticado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostaticado e (6) trocador de calor.

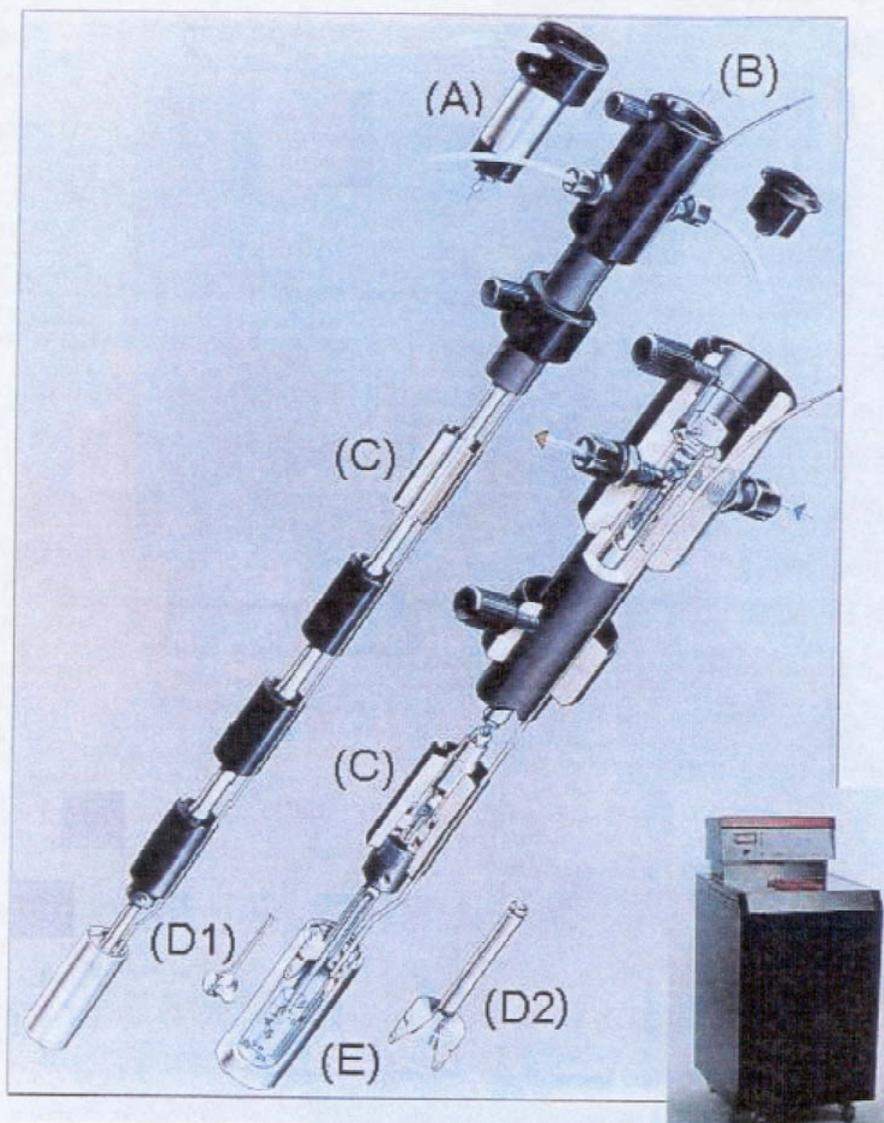


Figura 10 - Apresentação da cela de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores onde o em D₁ temos o tipo hélice e em D₂ o tubular e (E) ampola de reação.

Esses cilindros são construídos aos pares, sendo em um deles ocupado pela cela de reação e o outro por uma ampola de referência, ambas construídas em aço inox. As medidas, no cilindro, ocorrem através de pares de termopilhas que são os sensores de calor e estão posicionados em contato direto com o bloco de medida.

O sistema de titulação calorimétrica consiste de uma torre denominada torre de titulação, onde estão localizados um motor de agitação removível, três trocadores de calor e a ampola de reação, como ilustradas na figura 10. No processo de titulação, uma amostra do sólido de aproximadamente 20 mg é suspensa em 2,0 cm³ de água bidestilada. A ampola é conectada à haste na qual está presa na parte inferior um pequeno agitador confeccionado em ouro. Essa haste é então introduzida vagarosamente no cilindro de medida para termostatização. Ao atingir a posição na qual se encontra as termopilhas, é ligada a agitação que funciona a 90 rpm. Após estabelecido o equilíbrio térmico, uma microseringa Hamilton de 0,25 10⁻³ dm³ na qual está a solução metálica titulante é conectada ao sistema de reação por meio de uma cânula de ouro. Quando não se observa variações na linha base, alíquotas da solução aquosa do cátion metálico de 10 10⁻⁶ dm³ são adicionadas sucessivamente. Para cada incremento de solução adicionada, o efeito térmico é detectado enviando um sinal elétrico ao calorímetro, que é ampliado e registrado pelo computador que está interfaciado com o calorímetro. O registro é obtido em forma de uma curva potência versus tempo, conforme a figura 11.

O efeito térmico relativo à cada incremento de titulante é obtido através da integral da área sob a curva expressa pela equação:

$$Q = P t \quad (1)$$

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

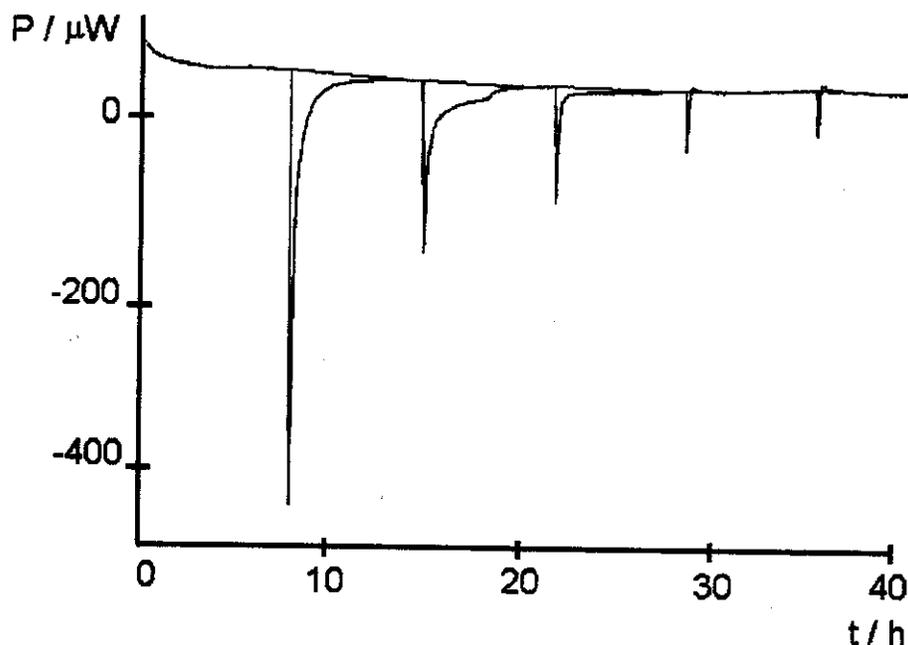


Figura 11 - Ilustração da curva potência versus tempo onde se observa os efeitos térmicos resultantes da titulação de nitrato de níquel sobre a matriz SILMg2.

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

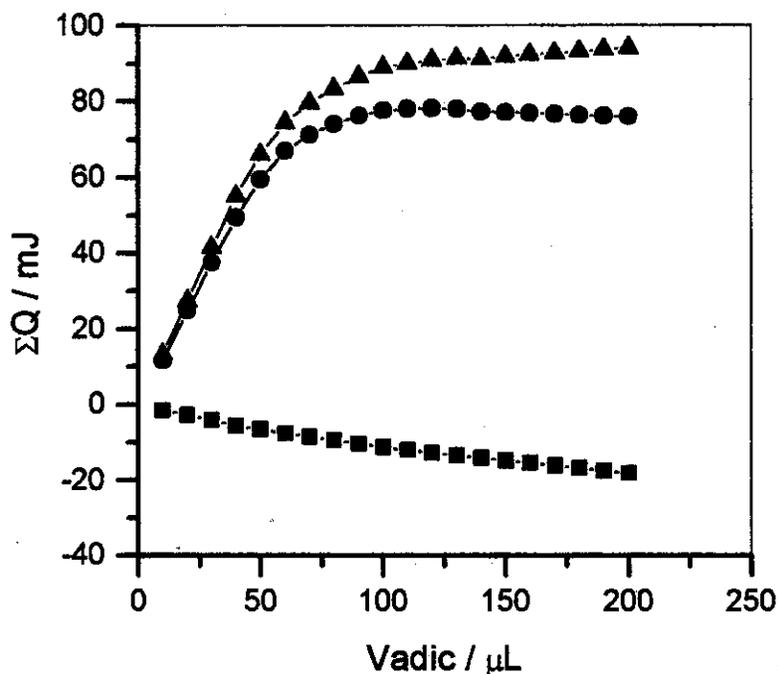


Figura 12 - Curvas da titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobalto com a matriz SILMg1, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação $\Sigma_{tit}Q$ (—●—), diluição $\Sigma_{dil}Q$ (—■—) e resultante Σ_{QR} (—▲—).

Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante ($\Sigma_{R}Q$) pode ser determinado pela expressão $\Sigma_{R}Q = \Sigma_{tit}Q - \Sigma_{dil}Q$, cujos resultados para a titulação de nitrato de cobalto sobre SILMg1 estão na tabela 3 e na figura 12.

Tabela 3 - Dados calorimétricos da interação de nitrato de cobalto com a matriz SILMg1, onde estão apresentados o número de moles adicionados (Nad) e os efeitos térmicos integrais da titulação $\Sigma_{tit}Q$, da diluição $\Sigma_{dil}Q$ e resultante ΣQ_R .

Nad 10^5	$\Sigma_{tit}Q$ / mJ	$\Sigma_{dil}Q$ / mJ	ΣQ_R / mJ
0,102	11,59	-1,56	13,15
0,204	24,64	-2,66	27,30
0,306	37,39	-4,07	41,46
0,408	49,33	-5,55	54,88
0,510	59,32	-6,55	65,87
0,612	66,79	-7,52	74,32
0,714	71,03	-8,45	79,47
0,816	73,93	-9,36	83,29
0,918	76,05	-10,39	86,44
0,102	77,53	-11,30	88,84
0,112	77,87	-12,06	89,93
0,123	78,07	-12,72	90,79
0,133	77,97	-13,39	91,36
0,143	77,16	-14,07	91,23
0,153	76,96	-14,75	91,71
0,163	76,84	-15,42	92,26
0,173	76,64	-16,09	92,73
0,184	76,32	-16,77	93,09
0,194	76,14	-17,45	93,59
0,204	76,00	-18,13	94,13

3.9 Tratamento de dados

A entalpia integral (Δ_{RH}) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante (J) pela massa (g) da matriz utilizada no processo: $\Delta_{RH} = \Sigma Q_{RH} m^{-1}$

Pelos resultados obtidos da titulação calorimétrica a mudança de entalpia associada à interação cátion-matriz ($\Delta_{int}h$) pode ser obtida pela expressão:^{122,129,130}

$$\frac{X}{\Delta_{RH}h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int}h} + \frac{X}{\Delta_{int}h} \quad (2)$$

na qual X é a fração molar do íon metálico na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante, $\Delta_{RH}h$ é a entalpia integral de reação ($J g^{-1}$), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_{int}h$ é a entalpia específica do processo interativo. O valor de X nessa equação é obtido indiretamente uma vez que não é possível determiná-lo experimentalmente devido ao pequeno volume de trabalho. Assim uma isoterma é realizada no laboratório nas mesmas condições que a titulação calorimétrica, ou seja, mantendo-se as mesmas relações massa, volume e concentração. Como os dados da adsorção em batelada que são ajustados à equação modificada de Langmuir, o valor de N_s no vaso calorimétrico pode ser determinado a partir de uma sequência de equações discutidas abaixo.

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

A quantidade N_f , foi obtida através da equação modificada de Langmuir que pode ser aplicada como:¹⁰⁰

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_{sb})} \quad (3)$$

na qual C_s é a concentração dos cátions (mol dm^{-3}) remanescentes em solução após a adsorção em equilíbrio com o sólido, N_f é o número de moles fixados (mol g^{-1}), N_s é a quantidade máxima de soluto por grama de adsorvente (mol g^{-1}), que depende do número de sítios de adsorção e portanto, está relacionado à intensidade da adsorção e b é uma constante. Na representação gráfica de C_s/N_f contra C_s permite calcular os coeficientes linear e angular da reta obtendo-se as constantes N_s e b conforme ilustra a figura 13.

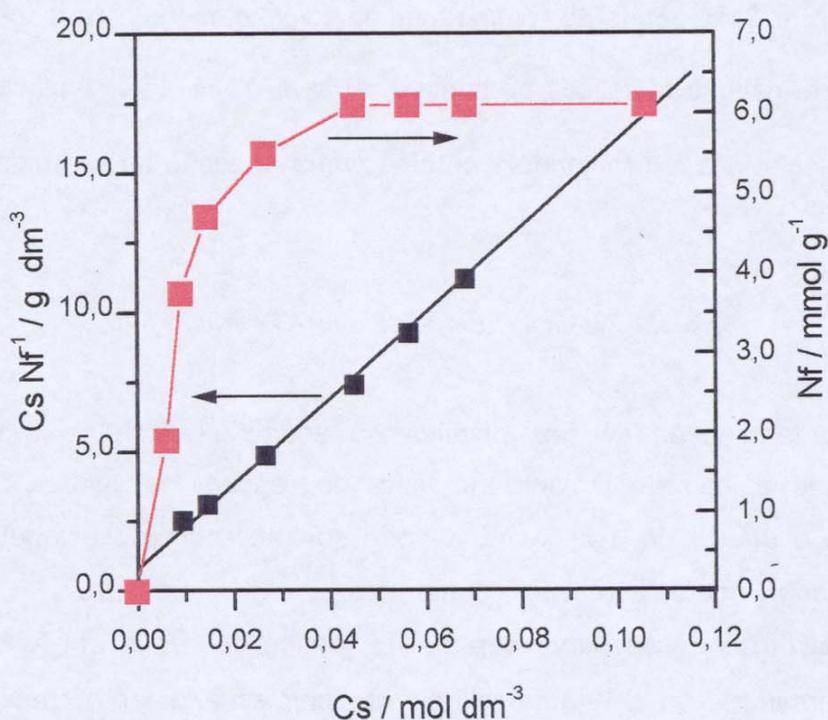


Figura 13 - Isoterma da interação de nitrato de zinco com SILMg1, onde estão apresentados o número de moles fixados (N_f) versus a concentração do cátion metálico no equilíbrio (C_s). A reta é a forma linearizada da isoterma.

Isolando o valor de N_f a partir da equação (3), tem-se que:

$$N_f = \frac{C_s}{A + BC_s} \quad (4)$$

na qual $A = \frac{1}{N_{sb}}$ e $B = \frac{1}{N_s}$ são os coeficientes da equação de Langmuir definidos anteriormente. Substituindo o valor de N_f , na equação que determina N_{sob} , temos:

$$N_{sob} = N_{ad} - \left(\frac{C_s}{A + BC_s} \right) \quad (5)$$

O valor de C_s depende do volume total de solução no vaso de reação (V_{tot}) e do número de cátions metálicos presentes, ou seja, $C_s = \frac{N_{sob}}{V_{tot}}$, aplicando esse valor na equação 5 e rearranjando-a obtemos uma equação de segundo grau em N_s :

$$BN_{sob}^2 + N_{sob}(AV_{tot} - N_{ad}B + m) - V_{tot}N_{ad}A = 0 \quad (6)$$

Pela determinação da raiz positiva na equação acima relativa a cada incremento de adição de titulante no valor de reação, os valores de X são estimados e o gráfico de Δ_{RH} contra X pode ser representado estabelecendo a isoterma calorimétrica do processo monitorado.

A linearização dessa curva através do gráfico de X/Δ_{RH} em função de X permite determinar $\Delta_{int}h$ e K através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, conforme ilustra a figura 14.

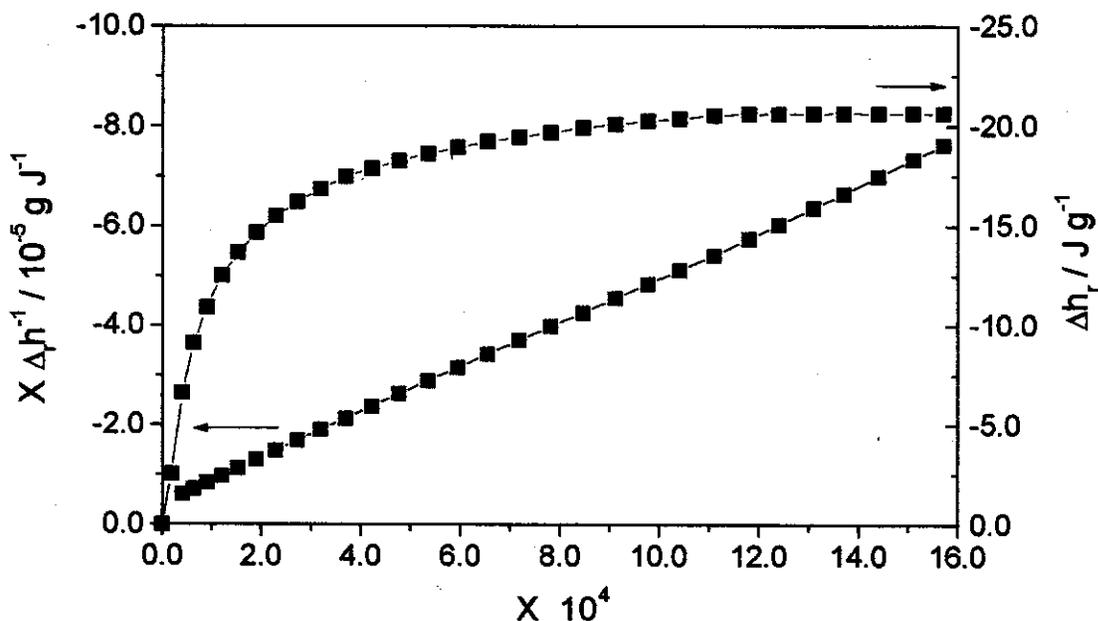


Figura 14 – Calorimetria da interação de nitrato de níquel com o filossilicato SILMg1, apresentada pelo gráfico de Δ_{RH} versus X . A linearização é dada por X / Δ_{RH} versus X .

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

$$\Delta H = \frac{\Delta h}{Nf} \quad (7)$$

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

A variação de energia livre de Gibbs é determinada por:¹³⁸

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (8)$$

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

4.0 Resultados e discussão

4.1 Crisotila e seus derivados

4.1.1 Análise Elementar

Os grupos hidroxilas distribuídos na superfície crisotila são sensíveis à interação química com agentes sililantes, cujo comportamento se aproxima ao apresentado pela sílica gel.²³

A análise elementar das superfícies modificadas permitiu determinar a quantidade de grupos ancorados na matriz de crisotila, comparar a relação C/N calculada e obtida, assim como estabelecer a estequiometria da reação entre os

Tabela 4 - Percentagens de C, H, N e as razões C/N e N/S obtidas e (calculadas), crisotila (CRI0), para crisotila quimicamente modificada CRIX (X = 1,2) e suas respectivas formas aldeídicas derivadas CRI1LY e CRI2LY (Y = 1,2).

Matriz	C/%	H/%	N/%	C/N	N/S
CRI0	-	-	-	-	-
CRI1	4,37±0,70	1,85±0,17	1,68±0,25	3,03 (3,00)	-
CRI2	17,19±0,04	3,93±0,02	8,02±0,07	2,50 (2,50)	-
CRI1L1	9,48±0,01	1,42±0,03	3,01±0,03	3,70 (4,50)	-
CRI1L2	7,90±0,09	1,20±0,04	2,73±0,26	3,38 (3,20)	1,00 (1,09)
CRI2L1	32,13±0,13	4,34±0,24	10,20±0,15	3,67 (3,66)	-
CRI2L2	29,61±0,05	4,54±0,22	6,60±0,03	5,23 (4,50)	2,00 (2,03)

grupos aminos e as carbonilas. Esses resultados encontram-se na tabela 4.

Observa-se que o aumento dos teores de CHN concordam com o aumento da cadeia orgânica do agente sililante usado, sendo maiores em CRI2 que em CRI1. Essa mesma tendência é refletida nas reações subsequentes, onde a superfície de partida CRI1 produziu CRI1L1 e CRI1L2. Seguindo o mesmo procedimento foram obtidas de CRI2 outros dois sólidos CRI2LX (X = 1,2).

Os valores da relação C/N teóricos foram obtidos levando em consideração a estrutura química da molécula imobilizada na matriz. Para o caso do aminopropil esse valor está associado à relação entre três átomos de carbono e um de nitrogênio, enquanto que para o caso do grupo etilenodiamino a relação esperada seria cinco átomos de carbono para dois de nitrogênio, que daria um valor 2,5. Nos valores experimentais de C/N, um fato a considerar seria a presença de grupos metoxilas não hidrolisáveis que podem afetar esse valor, de tal maneira que, os valores da relação C/N obtidos seriam muito maiores que os calculados, pois, este leva em conta apenas o grupo ancorado.

Da razões C/N listadas na tabela 4, observa-se que há uma boa concordância entre os valores esperados e os obtidos, exceto CRI1L1 e CRI2L2. Neste caso o baixo valor obtido poderia ser atribuído a grupos aminados remanescentes na matriz CRI1 que não sofreram reação com o respectivo aldeído.

No caso de ambas os sólidos resultantes de CRI2, a razão calculada C/N está de acordo com a participação de apenas um grupo NH₂ do agente sililante imobilizado na formação da base de Schiff. No entanto, os valores maiores observados podem ser devido a presença de álcool remanescente da lavagem que não foi totalmente retirado com o tratamento efetuado sob vácuo .

Os razões obtidas N/S são um bom parâmetro da estequiometria da reação. Para o caso da reação do grupo aminopropil com o 2-mercaptocarboxaldeído, espera-se que a mesma proceda-se envolvendo um átomo de nitrogênio e uma carbonila, como se tem apenas um átomo de enxofre no aldeído, a relação N/S seria unitário. Para o caso do grupo etilenodiamino ter-se-ia duas possibilidades

uma estequiometria de reação 1:1 ou 1:2. Conforme é observado, esses valores foram 1,09 e 2,03, respectivamente, em CRI1L2 e CRI2L2, indicando que apenas o nitrogênio primário se liga a carbonila do aldeído.

A partir dos dados de nitrogênio da análise elementar relacionando a massa de nitrogênio em 1,0 g de material e dividindo-se esse valor pelo massa atômica desse elemento, pode-se determinar a quantidade de nitrogênio ancorados. O quociente entre esse número e a quantidade de nitrogênio da cadeia, permite calcular o número de cadeias imobilizadas por massa de sólido, observando-se neste caso a presença de 1,20 e 2,87 mmol de grupos pendentés nitrogenados g^{-1} sobre CRI1 e CRI2, respectivamente. Esses valores ilustram, que a efetividade da reação no caso da diamina é o dobro da obtida com o sililante monoaminado. Esse grau de imobilização supera o da sílica gel,^{120,121} que é da ordem de 1,0 mmol g^{-1} . Isso sugere que a crisotila pode ser potencialmente usada como suporte inorgânico em processos de ancoramento.

Um outro resultado obtido, refere-se às medidas de área superficial que para crisotila foi de $14,2 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, observando-se uma diminuição para valores menores que $5,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com a funcionalização. Esse comportamento tem sido observado na obtenção de matrizes híbridas de sílica com agentes sililantes. Devido a presença dos grupos orgânicos ancorados, há um impedimento para adsorção de nitrogênio pela matriz, resultando assim em baixos valores de área superficial.

3.1.2 Termogravimetria

As medidas obtidas através das curvas termogravimétricas (TG) têm um importante papel na determinação da estabilidade térmica dos materiais estudados, além de fornecer dados quantitativos quanto à efetividade de uma reação, sendo utilizada conjuntamente com análise elementar.

A curva de TG da crisotila original mostrou uma perda de massa total de 13,5%, enquanto nos produtos houveram as perdas de 19,0; 25,5 e 23,0% para CRI1, CRI1L1 e CRI1L2, respectivamente, e de 25,5; 40,0 e 39,0% para CRI2, CRI2L1 e CRI2L2, de acordo com a figura 15.

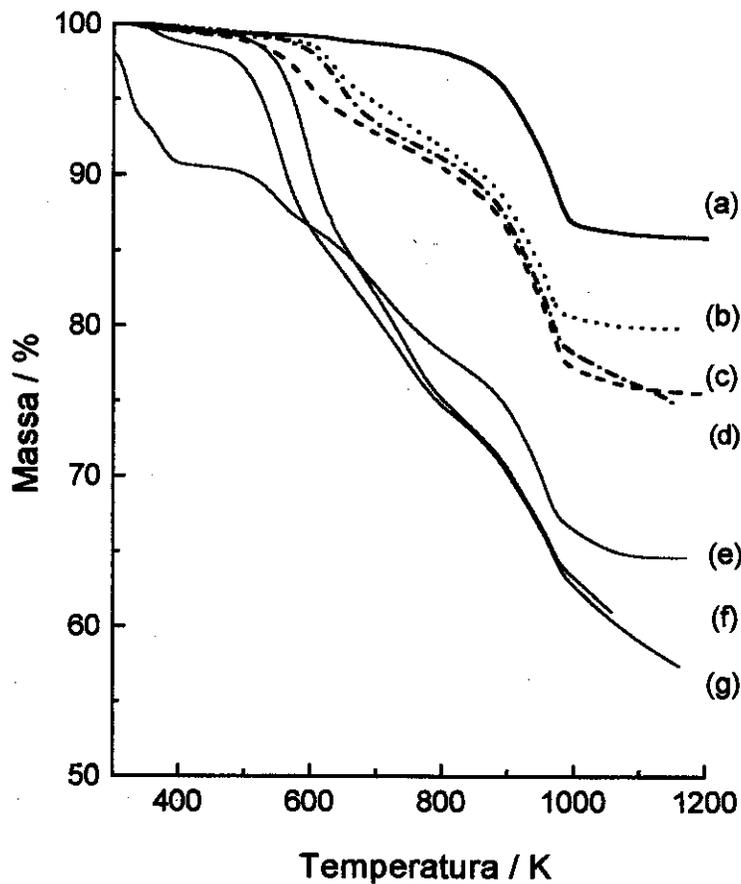


Figura 15 – Curvas termogravimétricas de (a) crisotila, (b) CRI1, (c) CRI2, (d) CRI1L1, (e) CRI1L2, (f) CRI2L1 e (g) CRI2L2

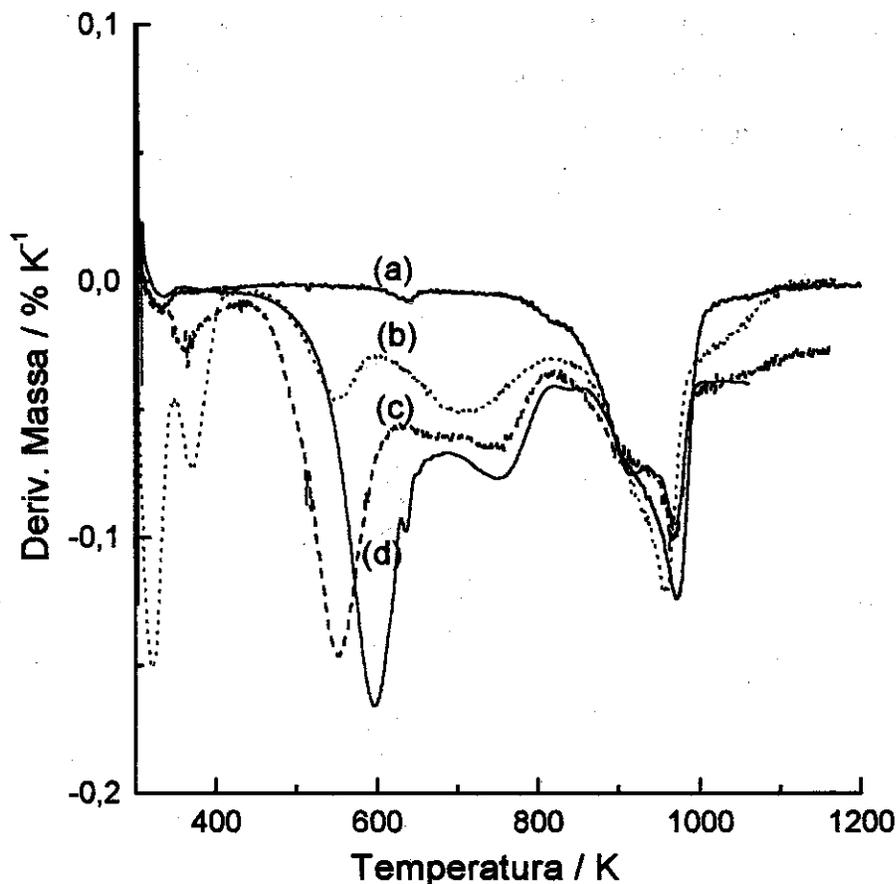


Figura 16 – Curvas de DTG para (a) crisotila, (b) CR2L1 (c) CRI2 e (d) CRI2L2

Conforme se observa, há um aumento de perda de massa pronunciado nas matrizes CRI1 e nos respectivos compostos derivados. Para o caso da matriz CRI2, esses valores são muito superiores, confirmando o que já se esperava, uma vez que uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados resulta numa maior degradação térmica.

Esse aumento de perda de massa com a funcionalização das fibras, reforça os dados da análise elementar de CHN. As curvas DTG foram similares para todas matrizes obtidas, conforme ilustra a figura 15 para CRI2 e seus derivados.

O processo de decomposição térmica da crisotila (15a) mostra o máximo em 327 K que está associada com a perda de água. O excesso de grupos Mg-OH da camada externa de brucita é desidratado perto de 638 K. Assim a desidroxilação dos grupos superficiais Mg-OH remanescentes inicia em 873 K com perda de massa total de 13,0%.¹⁴¹⁻¹⁴³ Esses processos foram observados com a crisotila original, onde o pico mais intenso da DTG está em 973 K. Dessa decomposição, o produto anidro é amorfo. Esse resíduo, no entanto, sofre dois outros processos a 1083 K: i) uma transformação cristalina dando a forsterita e ii) sílica amorfa. Em temperatura acima de 1273 K é formada a estrutura da enstatita.^{141,142}

O processo de decomposição térmica das matrizes modificadas envolveram além da perda de água adsorvida e água resultante da desidroxilação dos grupos OH remanescentes, a saída do grupo orgânico imobilizado.

As curvas de DTG para CRI1 e CRI2 mostraram dois picos a 320 e 370 K que podem estar associados à perda de água ligadas diferentemente às matrizes. Neste caso, há indicação da presença de água ligada aos grupos ancorados ou mesmo aos grupos OH da camada de brucita.

As fibras CRI2, CRI2L1 e CRI2L2 mostraram dois picos com máximos entre 550 e 750 K, como mostra a figura de 15b a 15d, podendo ser atribuída à perda da fração orgânica.

Para CRI1 também são observadas dois picos com máximos em 630 e 826 K. No entanto CRI1L1 e CRI1L2 mostraram a decomposição orgânica em temperatura 50 K maior que a temperatura dos produtos CRI2LX (X=1,2).

Esses dados indicam que a decomposição térmica de CRI2 e seus derivados podem envolver reações de decomposição orgânica mais complexas, que ocorrem mais facilmente em temperaturas menores.

3.1.3 Difratomia de Raios-X

As medidas associadas à difração de Raios-X tiveram o objetivo de informar sobre a natureza da reação de imobilização e da cristalinidade das matrizes obtidas. Os dados de difratometria de raios-X mostraram que a crisotila apresenta uma distância interlamelar de 743 pm, conforme figura 17a e 18a. Dois planos de difrações principais são visualizados em 2θ em $11,98^\circ$ e $24,62^\circ$ associados aos planos 002 e 004.¹⁵

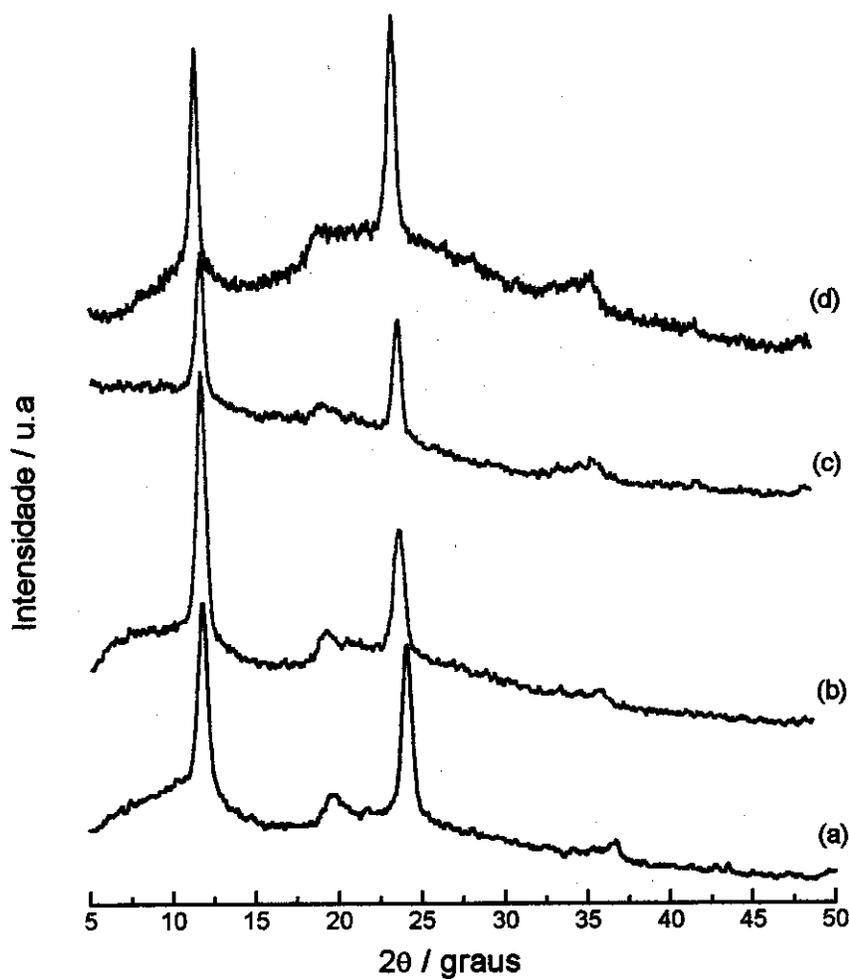


Figura 17 – Dados de DRX para (a) crisotila, (b) CRI1, (c) CRI1L1 e (d) CRI1L2

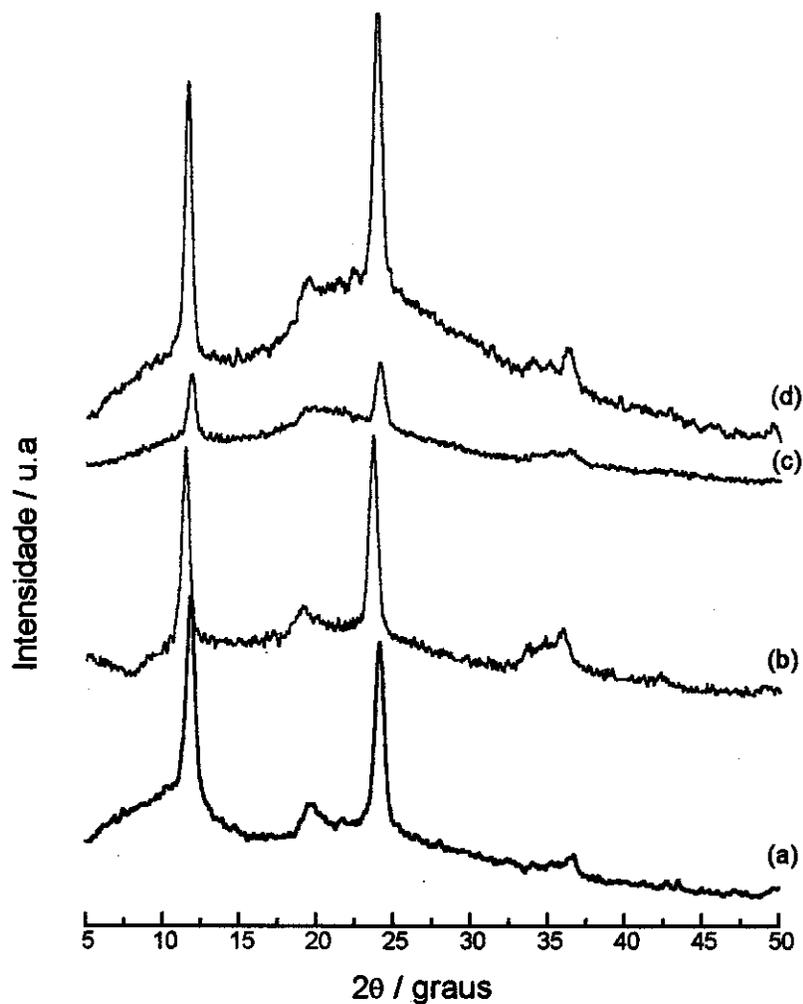


Figura 18 - Dados de DRX para (a) cristofila, (b) CRI2, (c) CRI2L1e (d) CRI2L2

Nas matrizes modificadas (figuras 17b a 17d e 18b a 18d) observa-se que esses planos são mantidos e a intensidade das reflexões pouco se alteram. O espaçamento basal muda de aproximadamente 30 pm. A cristofila mesmo sendo um silicato lamelar, não possui uma lamela expansível, sendo assim, a presença de agente sililantes na região interlamelar do material sugeriria um afastamento

basal significativo, mesmo que a entrada desses grupos orgânicos fosse paralela ao plano onde se encontram os átomos da camada de brucita. Essa pequena alteração, nos indica portanto, que a reação se processa apenas na superfície do material. Por outro lado, esses dados sugerem que nas matrizes obtidas a estrutura ordenada inicial não entra em colapso com as reações de modificação.

3.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Uma importante contribuição para o entendimento da distribuição de grupos na superfície vem do espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si observados na figura 19. O espectro da crisotila original mostrou um pico a $-92,8$ ppm atribuído aos grupos silanóis isolados, presentes na camada interna de sílica.^{144,145} As bandas laterais foram observadas a $-24,74$ e $-160,90$ ppm.

A reação de crisotila com os alcoxissilanos induz ao surgimento de novos picos referentes à presença de silício ligado a um radical orgânico como resultado da imobilização do agente sililante. As novas formas de silício dependerão da maneira como o alcoxissilano possa estar ligado à superfície que são as formas mono, bi e tri dentadas. Em princípio essas espécies são esperadas por ter deslocamento químico entre $-49,8$ a $-50,5$; $-57,0$ a $-58,0$ e $-65,0$ a $-67,0$ ppm, respectivamente.^{78,129}

De acordo com os espectros observados, os dados indicam que o silício está ligado na superfície nas formas bi e tridentada, enquanto que o silício monodentado está ausente. Por outro lado, observamos no espectro que o pico relacionado aos grupos silanóis permanece. Tomando por base a intensidade desses picos, há uma indicação de que a quantidade de silanóis originais é maior do que a de silício resultante da hidrólise do alcoxissilano.

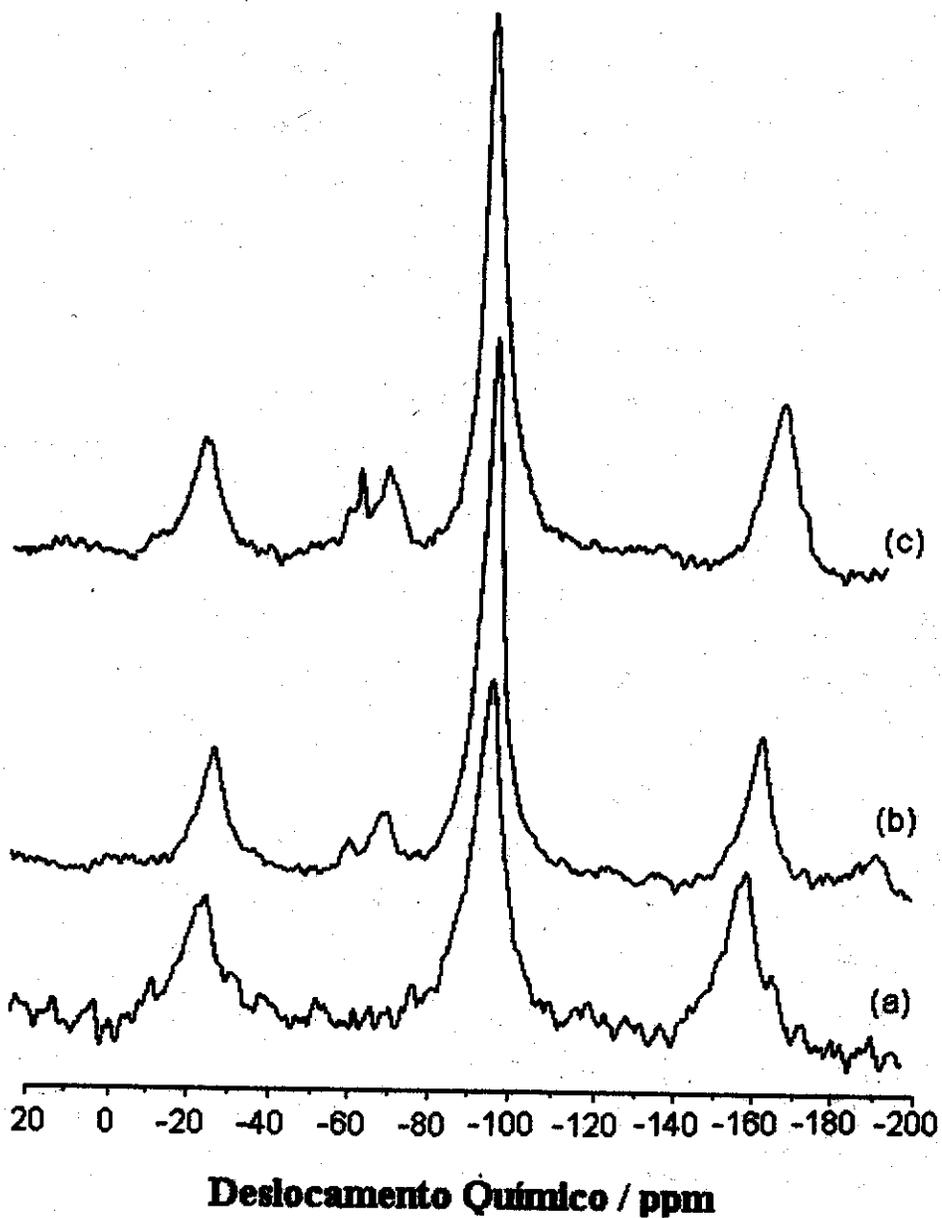


Figura 19 – Espectros de RMN de Si^{29} para a) CRI0, b) CRI1 e c) CRI2

3.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma ferramenta importante para uma avaliação qualitativa da presença dos grupos orgânicos ancorados em matrizes híbridas, além de sugerir o tipo de interação que ocorre em matrizes modificadas que sofrem reações subsequentes. Uma série de espectros das matrizes estão mostrados nas figuras 20 e 21.

Para a crisotila estão presentes as bandas em 3690 e 3650 cm^{-1} , que são caracteristicamente atribuídas a estiramento vibracional $\nu(\text{Mg-OH})$. A primeira está associada a grupos hidroxilas livres e a última devido aos mesmos grupos localizados no lado interno da estrutura. A razão molar entre esses grupos OH internos e externos foi estabelecida em 1:3, cujo aquecimento acima de 833 K, os primeiros podem desaparecer.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ No entanto, devido à baixa concentração eles são pouco acessíveis à interação com moléculas reagentes. O conjunto de bandas em 1075, 1015 e 950 cm^{-1} é atribuído às vibrações do grupo Si-O-Si.

Para as matrizes CRI1 e CRI2, além dessas bandas, surge uma nova banda a 2930 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ alifático. O mesmo conjunto de bandas associado ao grupo siloxano aparece com diferentes intensidades. A reação dessas matrizes com 2-piridinacarboxaldeído modificou os espectros dos precursores. Assim, os novos espectros dos produtos CRI1L1 e CRI2L1 das figuras 20 e 21 mostraram bandas associadas ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ aromático e alifático a 3050 e 2930 cm^{-1} , respectivamente. Os pares de banda em 1590 e 1570, e 1470 e 1436 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C=C})$ aromático.¹⁵¹⁻¹⁵³ Essas absorções eram esperadas entre 1600 e 1475 cm^{-1} , no entanto, o efeito de conjugação do anel com a dupla ligação do grupo C=N, provoca o deslocamento dessas bandas para região de frequências mais baixas. A banda fina e de média intensidade a 1650 cm^{-1} é atribuída a vibração $\nu(\text{C=N})$. A banda de baixa intensidade em 766 cm^{-1} é outra evidência da presença de anel piridínico.

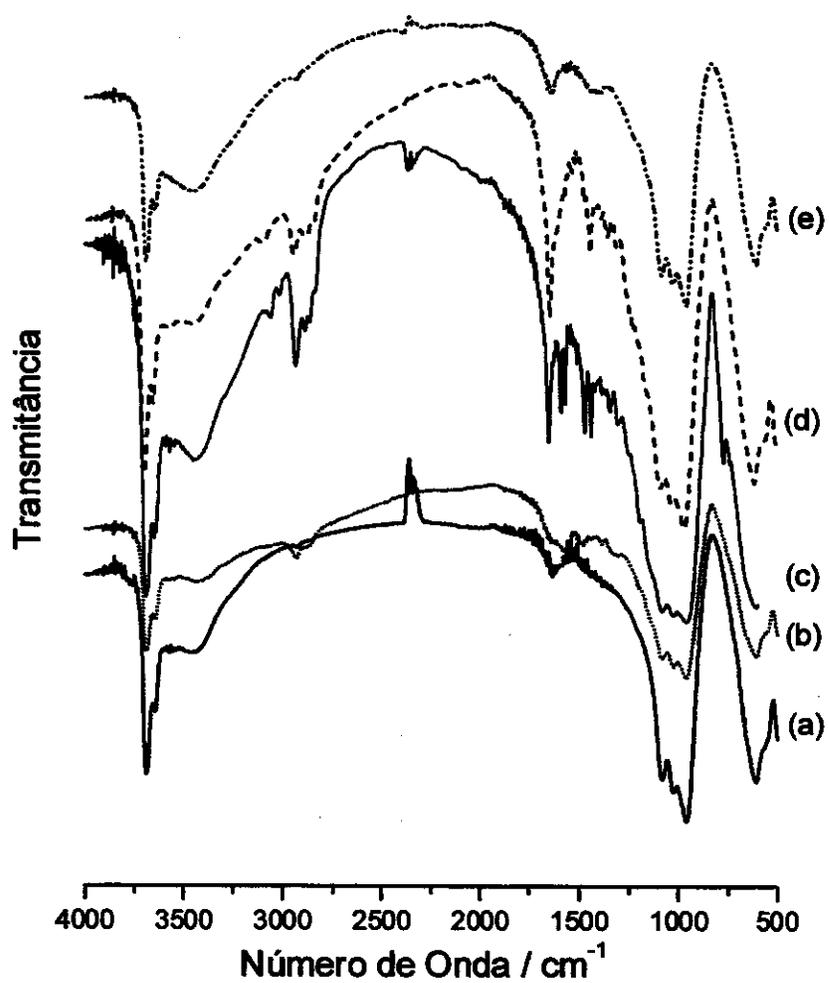


Figura 20 - Espectros na região do IV de (a) CRI0, (b) CRI1, (c) CRI1L1, (d) CRI1L2 (e) CRI1L2red

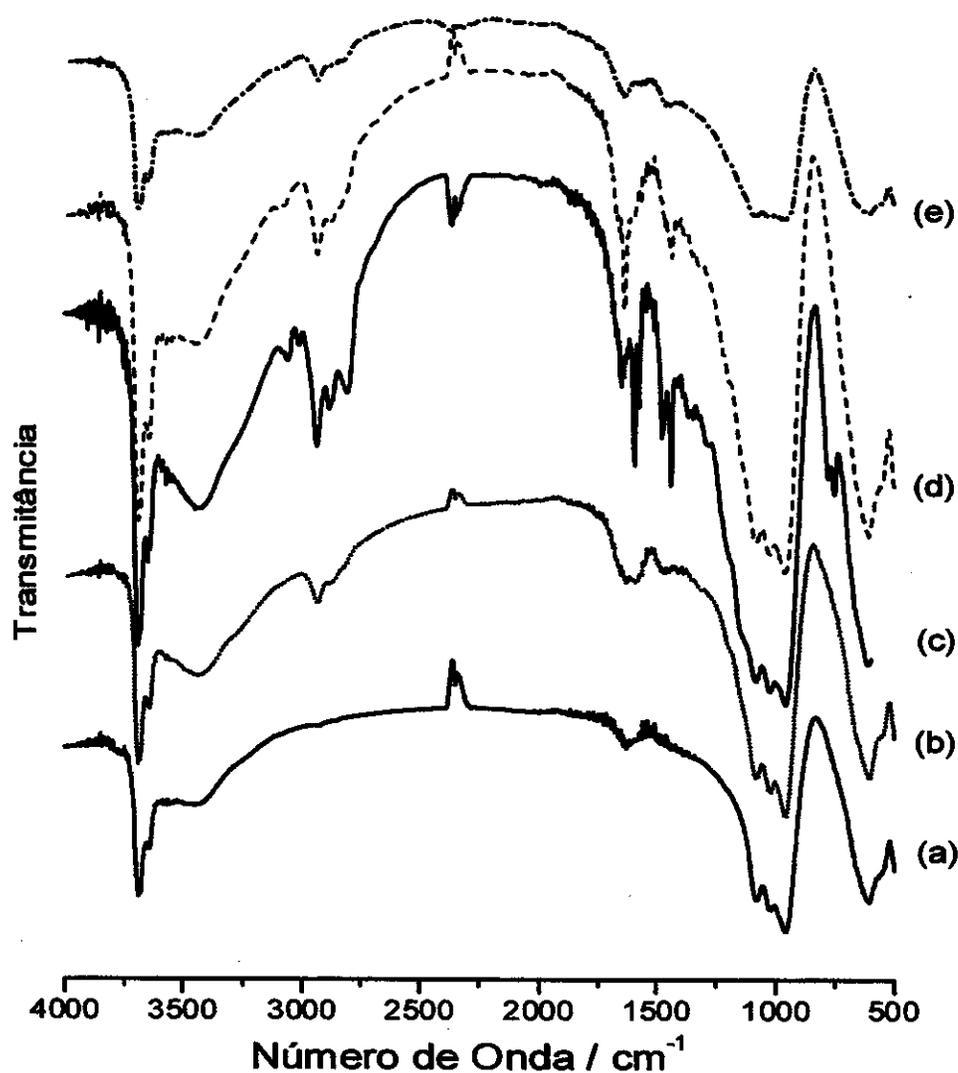


Figura 21 - Espectros na região do IV de (a) CRI0, (b) CRI2, (c) CRI2L1, (d) CRI2L2 (e) CRI2L2red

Ambas as matrizes CRI1L2 e CRI2L2 nas figuras 20 e 21 apresentaram a banda em 1636 cm^{-1} associada ao grupo C=N. No entanto, as absorções associadas à vibração de estiramento das ligações C=C do anel e C-H de alceno não foram observadas, possivelmente devido à suas baixas concentrações no anel tiofeno e à dificuldade de serem vistas.^{152,153}

A absorção relacionada ao grupo C-S-C está ausente nesses espectros de infravermelho, porque devido à simetria do grupo não há variação do momento dipolar e portanto, a espécie é inativa nesta região do espectro.^{152,153}

Após as reações de redução, a banda associada ao grupo C=N desaparece nos novos espectros. Desta forma, segundo estas informações, as estruturas apresentadas na figura 22 passam a ser sugeridas para os novos materiais:

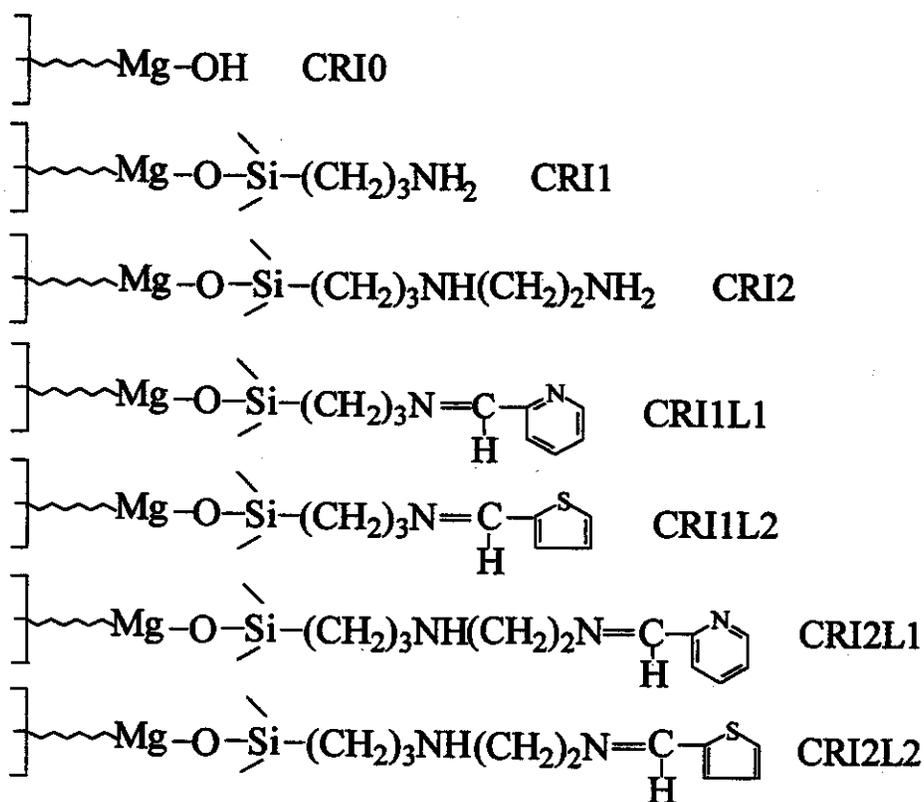


Figura 22 – Estrutura sugerida para as fibras com os grupos ancorados.

As diferenças espectroscópicas entre a crisotila e os produtos obtidos, assim como as demais determinações, demonstram que as fibras resultantes têm o organossilano ligado covalentemente ao esqueleto inorgânico e não apenas adsorvido fisicamente. A seqüência de reações com os aldeídos mostrou-se efetiva, possibilitando produzir novos materiais com propriedades diversas da fibra

original. Neste caso, a introdução dos novos centros básicos pode ser explorada para a complexação de cátions metálicos em solução ou mesmo na imobilização de corantes ou de enzimas, conforme tem sido feito com crisotila natural ativada^{90,92,96}

4.2 Filossilicados de magnésio modificados com grupos aminados

A apresentação dos resultados referentes à síntese dos híbridos modificados serão expostos, partindo-se da proposição obtida por difração de Raios-X.

4.2.1 Difractometria de Raios-X

A cristalinidade dos híbridos analisados por difratometria de raios X mostraram resultados bastante sugestivos. As atribuições referentes aos planos de difração foram indexados a partir dos dados de DRX do talco. Observa-se de acordo com a figura 22, os primeiros picos para SILMgx ($x = 1$ a 3) correspondem à distâncias lamelares de 1745, 2063 e 2323 pm, enquanto o talco que é o filossilicato natural com estrutura similar a dos compostos obtidos aqui, cuja distância lamelar é de 934 pm.¹⁵⁴ Um pico em 2θ próximo a 60° correspondente à reflexão no plano 060 cuja distância foi de 155 pm, é indicativa da formação de espécies trioctaédricas.^{15,16}

Nos espectros não se observa qualquer sinal que possa estar relacionado à presença de hidróxido de magnésio. Neste caso, estaria caracterizado por picos associados a 477 pm ($2\theta = 18,6^\circ$) e 237 pm ($2\theta = 38,0^\circ$) devidos às difrações nos planos 001 e 101. Isso indica que não ocorre deposição de magnésio como mineral brucita durante a formação dos híbridos.

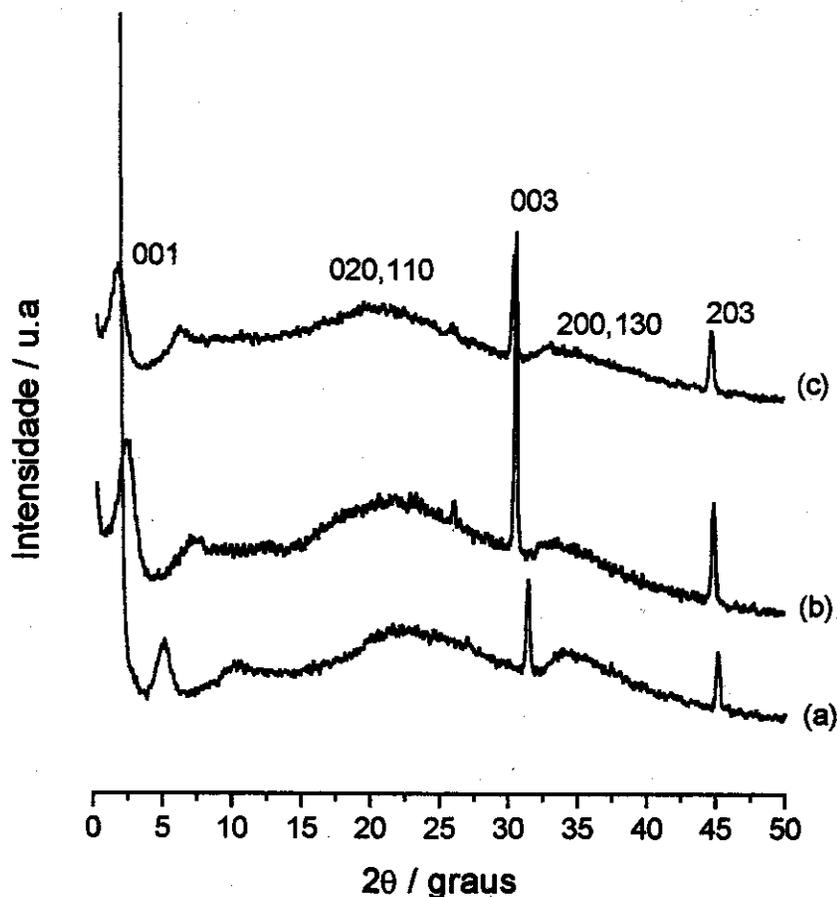


Figura 23 – Difratomogramas de Raios-X para (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3.

Analisando os altos valores de espaçamento lamelar obtidos, tem-se a indicação de que os valores mais altos estão relacionados à presença das cadeias orgânicas nessas novas estruturas. Assim, observou-se que o aumento do tamanho da cadeia orgânica presa à matriz inorgânica justifica o aumento da distância indo de SILMg1 à SILMg3.

Porém, numa visão mais detalhada desses valores, observamos que indo de SILMg1 à SILMg2 a distância aumenta de 318 pm, enquanto de SILMg2 para

SILMg3 apenas 260 pm. Assim concluímos que o aumento da distância não segue um comportamento linear com o aumento da cadeia da molécula intercalada.

Essa mesma conclusão foi obtida relacionando a distância nestes híbridos com aquela encontrada no talco que é 934 pm, então, a distância livre pode ser estimada por $d = d(001)\text{SILMgX} - d(001)\text{ talco}$.

Dessa expressão os valores 811, 1129 e 1389 pm foram obtidos para SILMg1, SILMg2 e SILMg3, respectivamente.

Esses valores foram comparados com os comprimentos das cadeias orgânicas, que foram estimados a partir de dados de distância de ligação em pm C-H (109), C-C (154), N-H (101) e C-N (147) e admitindo-se a conformação zigzag dessas cadeias.

Assim, os comprimentos estimados (d^*) foram 543, 939 e 1205 pm, respectivamente, para os radicais $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, respectivamente. Dessa forma, para uma acomodação de dois grupos entre o espaçamento interlamelar, o espaço disponível seria de pelo menos 1086, 1878 e 2410 pm para ocupação de dois grupos contendo um, dois ou três nitrogênios ligados ao suporte. No entanto se observamos os valores experimentais obtidos para o espaçamento livre calculados acima, temos que os resultados são muito menores que esses números.

Esses resultados estão concordantes com a distribuição das cadeias orgânicas na mesma cavidade numa seqüência alternada ou inclinados como proposto na figura 23. Isso sugere uma distribuição alternada ou inclinada das cadeias entre as lamelas. Esse fato ficou mais evidenciado para SILMg3, pois o tamanho de duas cadeias orgânicas em SILMg3 é de 2410 pm, que é um valor superior à da distância lamelar desse híbrido que foi de 2323 pm.

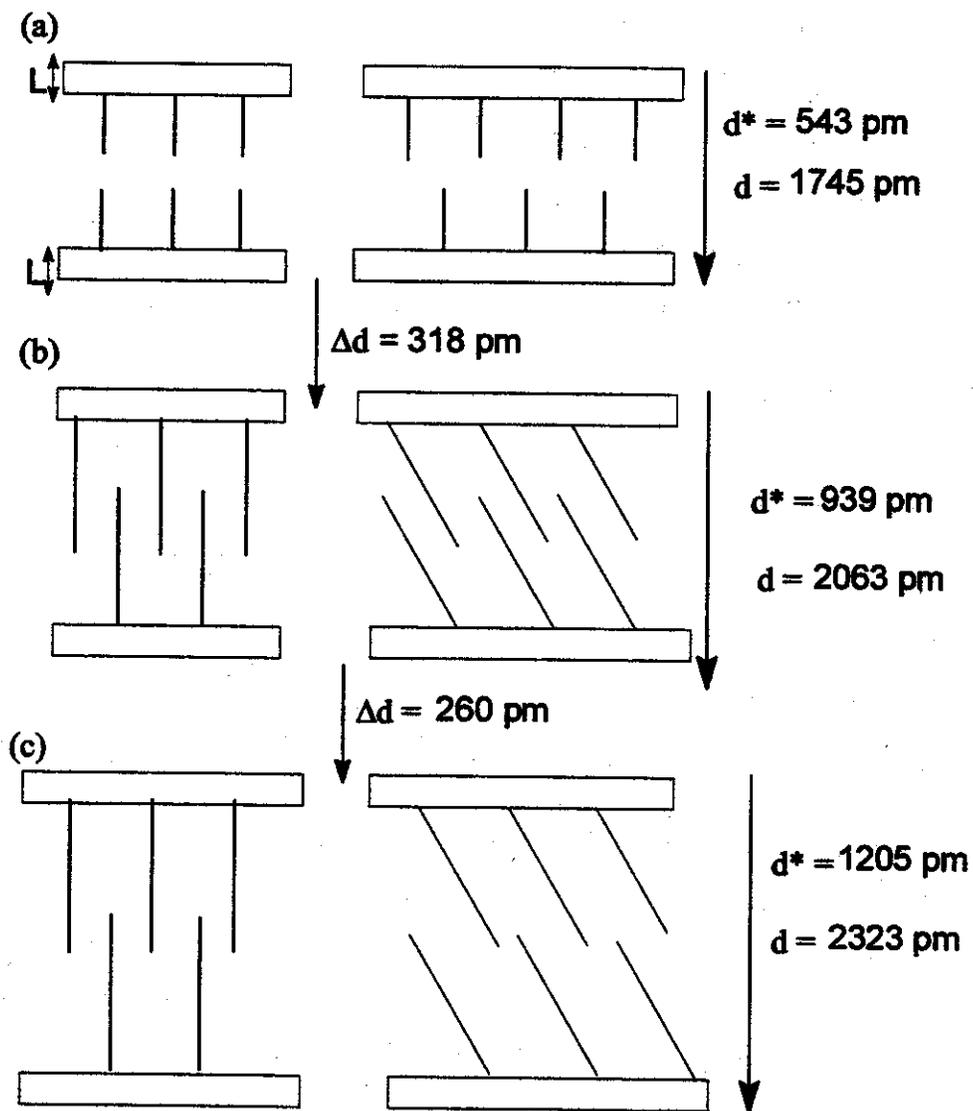


Figura 24 - Esquema da distribuição das cadeias entre as lamelas de (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3, onde L é a espessura da parte inorgânica da rede, d é a distância lamelar e d^* o comprimento da cadeia orgânica.

4.2.2 Análise elementar

Os resultados de análise elementar para os filossilicatos aminados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Percentagens de C, H e N, relações C/N observadas (calculadas) e o número de grupos orgânicos presentes (n) nos híbridos por grama do material.

Híbrido	C / %	H / %	N / %	C/N _{obs}	n / mmol g ⁻¹
SILMg1	15,18±0,12	5,30±0,04	4,94±0,02	3,10 (3,10)	3,60±0,02
SILMg2	18,28±0,05	5,76±0,10	7,33±0,01	2,49 (2,50)	2,62±0,04
SILMg3	20,68±0,03	6,05±0,12	8,61±0,03	2,33 (2,33)	2,05±0,01

Observa-se altos teores de CHN com o aumento da cadeia orgânica do grupo que está preso no híbrido inorgânico-orgânico.

Novamente, as relações C/N são praticamente as mesmas, indicando que a integridade da cadeia orgânica é mantida sob as condições de reação.

Pela quantidade de nitrogênio encontrada nessas amostras, o número de moles de grupos orgânicos pendentos nas matrizes SILMgx (x = 1 a 3) foram 3,60; 2,62 e 2,05 mmol g⁻¹, respectivamente.

Desse modo, ocorre uma diminuição de grupos orgânicos ancorados no filossilicato com o aumento da cadeia do agente sililante usado. Esse mesmo comportamento foi observado por outros autores na obtenção de filossilicatos modificados organicamente,^{6,7,9} cuja atribuição foi dada ao impedimento estérico provado pelo aumento da cadeia. Nesse caso, na formação de uma lamela do tipo 2:1, o tetraedro de uma plano superior está invertido em relação ao outro do plano inferior conforme observou se na figura 4. A ocorrência da inversão, torna a

reação mais difícil com o agente sililante triaminado, devido à acomodação dessas cadeias orgânicas mais longas no espaço interlamelar.

Os resultados de análise de magnésio dos materiais estão na tabela 6.

Tabela 6 – Número de mmoles por grama de magnésio totais N_{Mg} , octaédrico $N_{Mg(Oct)}$ e interlamelar $N_{Mg(inter)}$ nos híbridos

Híbrido	$N_{Mg}/ \text{mmolg}^{-1}$	$N_{Si}/ \text{mmolg}^{-1}$	$N_{Mg (Oct)}/ \text{mmolg}^{-1}$	$N_{Mg(extra)}/ \text{mmolg}^{-1}$
SILMg1	5,58	3,60	2,71	2,87
SILMg2	5,01	2,62	1,97	3,04
SILMg3	4,04	2,05	1,54	2,58

Observando-se esses resultados, vemos que o teor de magnésio segue a ordem SILMg1 > SILMg2 > SILMg3, que coincide com a ordem seguida pelo número de grupos orgânicos. No entanto, é razoável que exista a presença de magnésio complexado com os grupos amino, devido à grande habilidade desses grupos com metais como o magnésio. Assim supõe-se que o magnésio ocupe posições interlamelares e nos sítios octaédricos. Partindo-se da proposição que o número de silício na estrutura é igual ao de grupos pendentes, uma vez que todo o silício presente na estrutura é resultante do agente sililante, tem-se os valores observados na tabela 6.

O quociente entre os teores de silício e magnésio, se mantido, a mesma relação que se partiu experimentalmente, que é mesma observada no talco, o valor deveria ser 1,33.^{15,16} No entanto, os valores obtidos são todos inferiores a 1,33, indicando que um excesso de magnésio.

Duas possibilidades foram levantadas, esse magnésio pode estar presente como íon interlamelar, formando complexos de coordenação com os grupos nitrogenados ou encapsulados na estrutura do material.

De qualquer forma, o teor de magnésio octaédrico pode ser encontrado partindo da relação Si/Mg_{oct} igual a 1,33, que indica que a quantidade de magnésio dos sítios octaédricos será $Mg_{oct} = Si/1,33$. Assim o excesso de magnésio pode ser estimado pela diferença dos magnésios octaédrico e total, cujos resultados estão na tabela 6.

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos híbridos inorgânico-orgânicos apresentaram bandas idênticas para todos os filossilicatos. As bandas em 2986 e 2858 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo C-H. As absorções em 1573 e 1486 cm^{-1} associadas à deformação de amina protonada. Outras bandas foram atribuídas como se segue^{152,153} 1320 cm^{-1} [$\nu(N-C)$], 1187 cm^{-1} [$\nu(Si-CH_3)$], 1010 cm^{-1} [$\nu(Si-O-Si)$], 862 cm^{-1} [$\delta(N-H)$] fora do plano e 540 cm^{-1} [$\delta(Mg-O)$]. Observa-se que a absorção esperada em 3700 cm^{-1} devido à hidroxila estrutural presente na camada de hidróxido de magnésio não aparece nos espectros de SILMg2 e SILMg3, e é muito fraca no espectro de SILMg1. Isso pode ser devido à presença da interação com grupos amino, fazendo com que a absorção seja deslocada para menor número de onda.

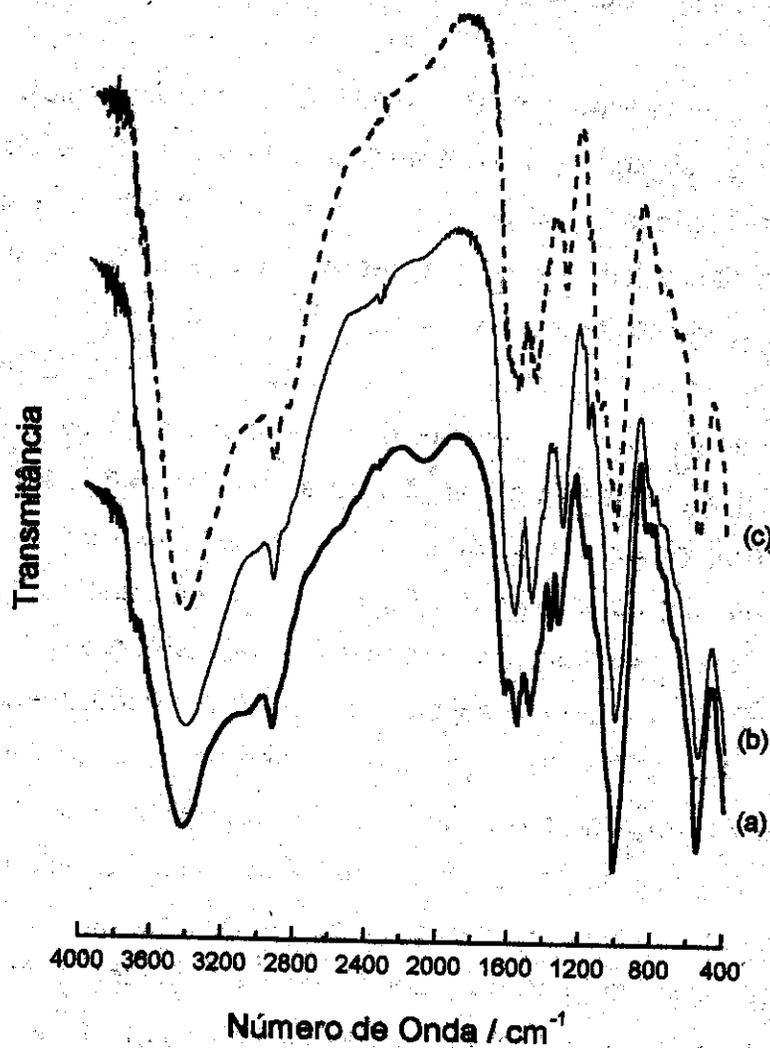


Figura 25 - Espectros na região do infravermelho de (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3

3.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

A espectroscopia de RMN de ^{13}C tem sido bastante usada para caracterizar estruturas de agentes sililantes presos em silicatos híbridos. Os espectros de ^{13}C CP/MAS para os híbridos SILMgx estão na figura 26. As atribuições foram baseados em resultados prévios com esses agentes sililantes imobilizados em sílica gel, quando do uso do processo sol-gel.¹⁵⁷⁻¹⁵⁸

O espectro de SILMg1 mostrou três sinais distintos em 14,6; 23,8 e 43,4 ppm devido aos carbonos C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente, conforme mostra a figura 26A. No entanto, em SILMg2 observaram-se quatro sinais em 14,6; 24,8; 40,2 e 50,3 ppm, cujo espectro é similar ao de SILMg1. O pico em 50,3 ppm foi atribuído à presença de ambos os grupos metilenos C_3 e C_4 , como indicado na figura 26B. Os outros picos estão associados à presença dos carbonos C_5 , C_2 e C_1 , respectivamente. Por outro lado, o espectro de SILMg3 mostra apenas três picos com máximo em 14,9; 23,7 e 50,4 ppm, sendo esse último muito intenso e largo porque envolve a presença de cinco carbonos C_3 , C_4 , C_5 , C_6 e C_7 , como indicado na figura 26C. A presença de grupos metoxi não hidrolisados originados do agente sililante apresentaria um sinal próximo a 50 ppm associado a $\text{O}-\text{C}^+\text{H}_3$.^{151,152} Para SILMg2 e SILMg3 isso não pode ser inferido sem ambigüidades, tendo em vista que, ambos os filossilicatos mostraram absorções nessa região do espectro. Para o caso de SILMg1, no entanto, observou-se um baixo sinal intensidade que indica uma pequena população de grupos, que não hidrolisaram durante o processo de síntese.

O espectro de ^{29}Si informa sobre a natureza dos grupos pendentes presos ao silicato híbrido. Os espectros de RMN HPDEC de ^{29}Si para SILMgx ($x = 1$ a 3) são vistos na figura 27, que mostram a presença de três sinais na região correspondente a -67 , -55 e -48 ppm. As atribuições foram feitas baseados em estudos prévios de sistemas análogos que envolvem sílicas modificadas e outros filossilicatos.¹⁵⁸⁻¹⁶⁴ Assim o pico em -67 ppm é devido à presença de grupos

amino silanos incorporados na matriz do silicato, cuja estrutura pode ser representada pela forma $R-Si^{\delta-}(OSi)^{\delta+}_3$ representado por T^{δ} , onde R é o radical orgânico aminado.

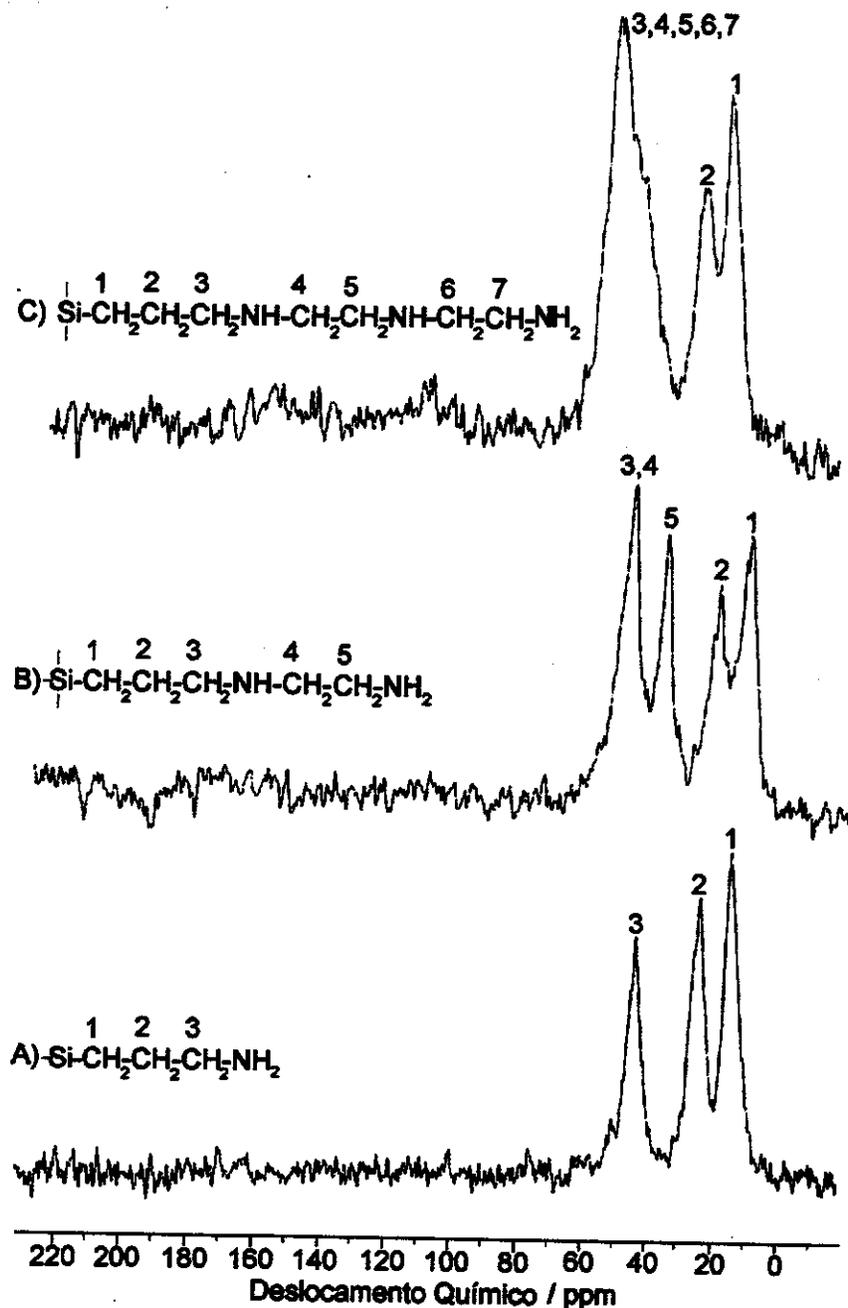


Figura 26 - Espectros de RMN de C^{13} A) SILMg1, B) SILMg2 e C) SILMg3

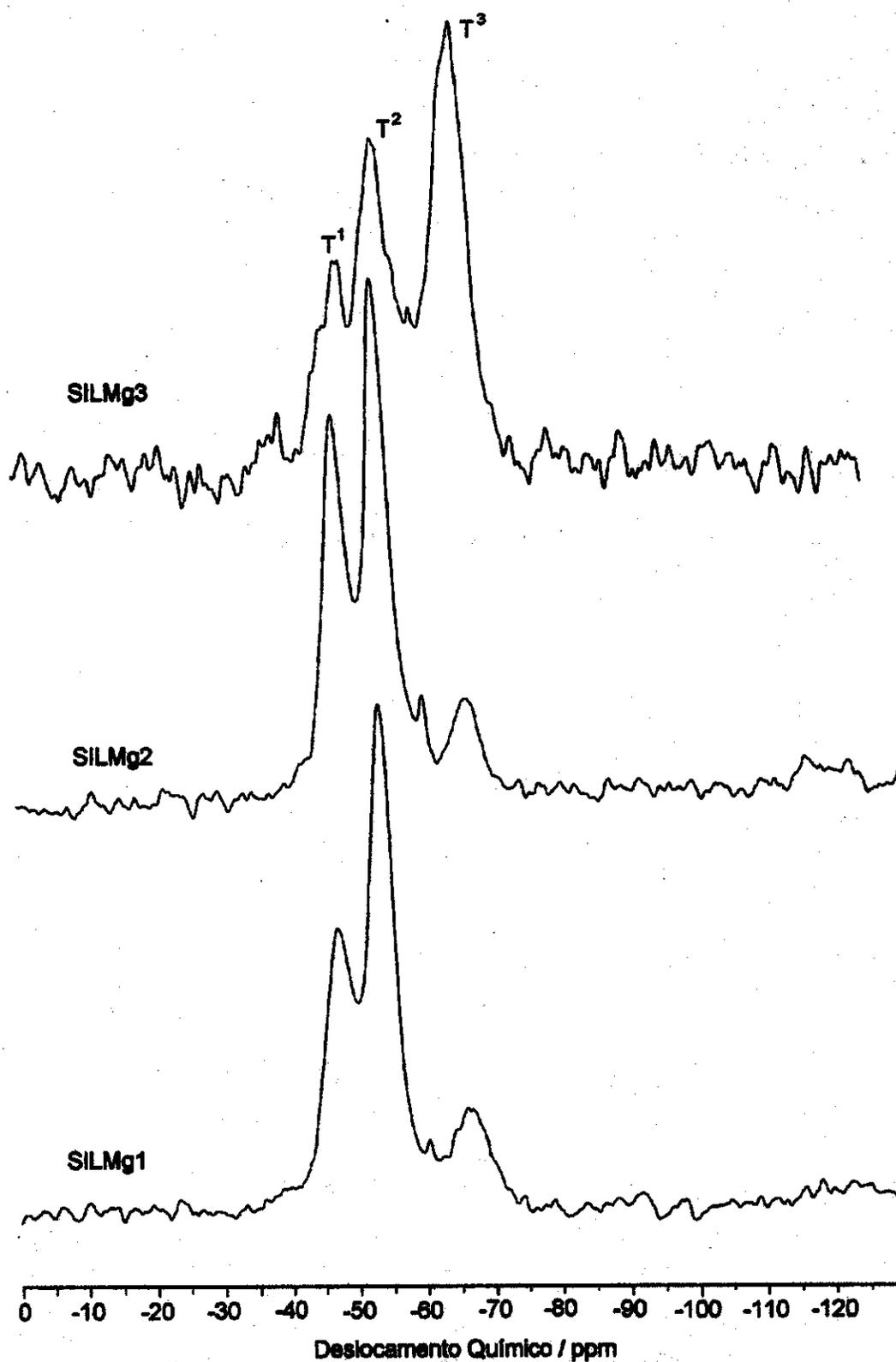


Figura 27 - Espectros de RMN de Si^{29} dos flossilicatos.

O outro pico a – 55 ppm pode ser atribuído ao silício do tipo $R-Si^-(OSi)_2-(OH)$ representado por T^2 e o pico a – 48 ppm é devido a átomos de silício do grupo $R-Si^-(OSi)-(OH)_2$ representado por T^1 . O espectro de SILMg3 mostrou uma alta intensidade do pico a – 67 ppm em comparação com os picos correspondentes observados nos outros dois flossilicatos. Isso sugere que a rede da sílica é bem formada e possui um alto grau de cruzamento devido ao alto número de ligações com grupos siloxanos. Deve ser ressaltado que como recomendado para fins comparativos, os espectros devem ser feitos sob as mesmas condições, desse modo, as comparações podem ser estabelecidas. A partir de desdobramento dos picos dos espectros, a quantidade das espécies de silício T^1 , T^2 e T^3 foram obtidas conforme os resultados listados na tabela 7.

Tabela 7 - Quantidade em percentagens (%) das espécies de silício T^1 , T^2 and T^3 estimadas a partir do desdobramento dos picos de ressonância de RMN de ^{29}Si dos híbridos.

Híbrido	T^1	T^2	T^3
SILMg1	14	54	32
SILMg2	36	52	12
SILMg3	21	35	44

De acordo com as percentagens obtidas para as espécies de silício, é observado que o híbrido SILMg3 tem o maior grau de polimerização ou seja menor quantidade de grupos hidroxilas presas ao silício, quando comparado com os outros dois híbridos. Pelo contrário, o mais baixo grau de condensação foi detectado para o híbrido SILMg2, onde a percentagem da espécie T^1 foi estimada em 36%. No entanto, em outro trabalho citado pela literatura⁹ as espécies T^3 foram

ausentes para filossilicatos magnésio contendo os mesmos grupos orgânicos sintetizados à temperatura ambiente em meio aquoso catalisado por base. Esse fato é uma clara evidência que as reações de síntese em condições de temperatura acima da ambiente e com maiores tempos de envelhecimento do gel são necessárias para obtenção de materiais com melhores grau de condensação e cristalinidade.

4.2.5. Termogravimetria

As degradações térmicas dos filossilicatos foram similares, conforme mostra as curvas de TG apresentadas na figura 28.

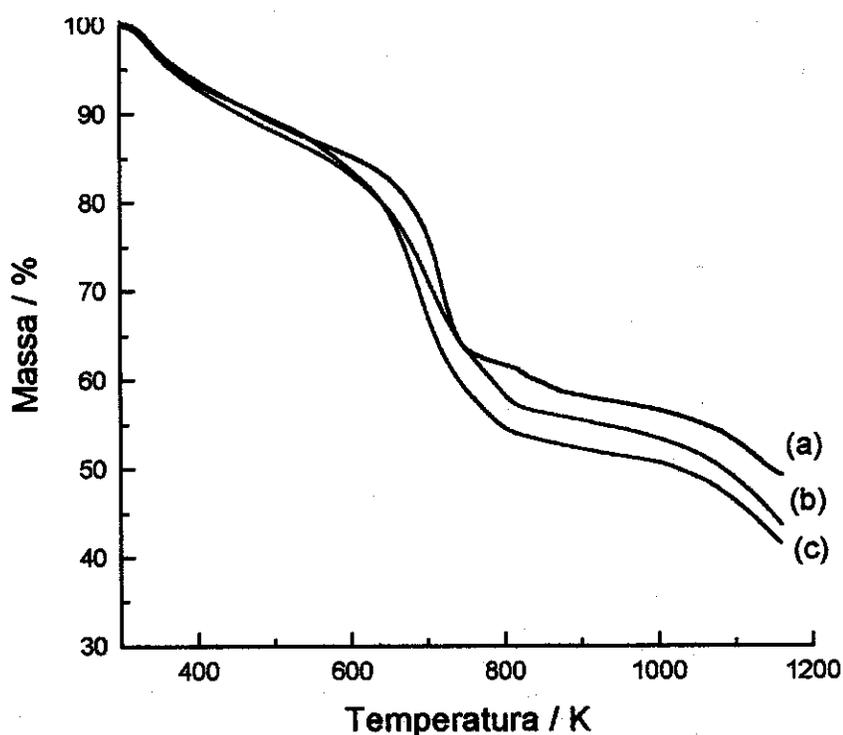


Figura 28 - Curvas TG dos materiais (a) SILMg1, (b) SILMg2 e (c) SILMg3.

Os dados de perda total de massa foram de 50,7; 56,2 e 58,0 % para SILMgx ($x = 1$ a 3) entre 298 a 1173 K que ocorreram sem a presença de patamares definidos com uma diminuição contínua de massa. Para as curvas DTG, o primeiro pico máximo ocorreu a 723 K para SILMg1 e em temperatura menores como 703 K para SILMg2 e de 683 K para SILMg3. Esses dados indicam que a estabilidade térmica dos flossilicatos diminuem na ordem SILMg1 > SILMg2 > SILMg3.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas realizadas por MEV foram importantes neste trabalho para se acompanhar a morfologia das partículas dos materiais, estimar a distribuição do tamanho médio das partículas e conjuntamente com detecção de elétrons secundários (EDS), avaliar o grau de dispersão de um elemento neste caso magnésio em matrizes.

Nas figuras 29 e 30 estão apresentadas as micrografias das partículas dos três híbridos apresentados.

Conforme são observadas, em todos os casos obteve-se partículas bem definidas com formato irregular e de tamanhos diferentes para o caso das matrizes SILMg2 e SILMg3. O formato irregular das partículas pode ser devido ao método de preparação usado. Nesse processo, o gel obtido é seco e o produto final presente como um pó pulverizado.

Por outro lado os dados de EDS mostram que o magnésio está uniformemente disperso em toda extensão da matriz, não havendo a formação de ilhas ou aglomerados. Isso indica que a presença homogênea de átomos de magnésio em toda rede inorgânica da matriz. Esse comportamento ilustrado para o híbrido SILMg3 foi também observado nas demais matrizes.

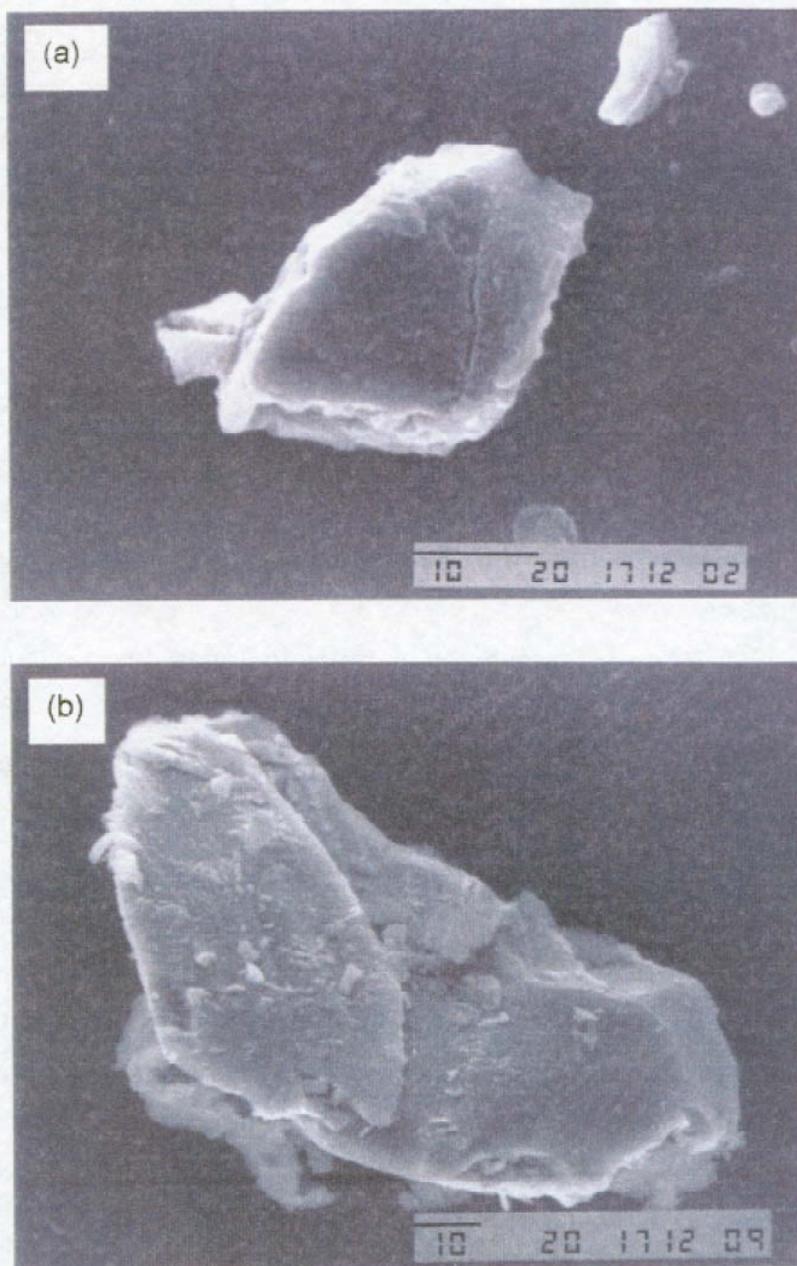


Figura 29 – Micrografias eletrônica de varredura de uma partícula de (a) SILMg1 e (b) SILMg3. A barra representa 10 μm .

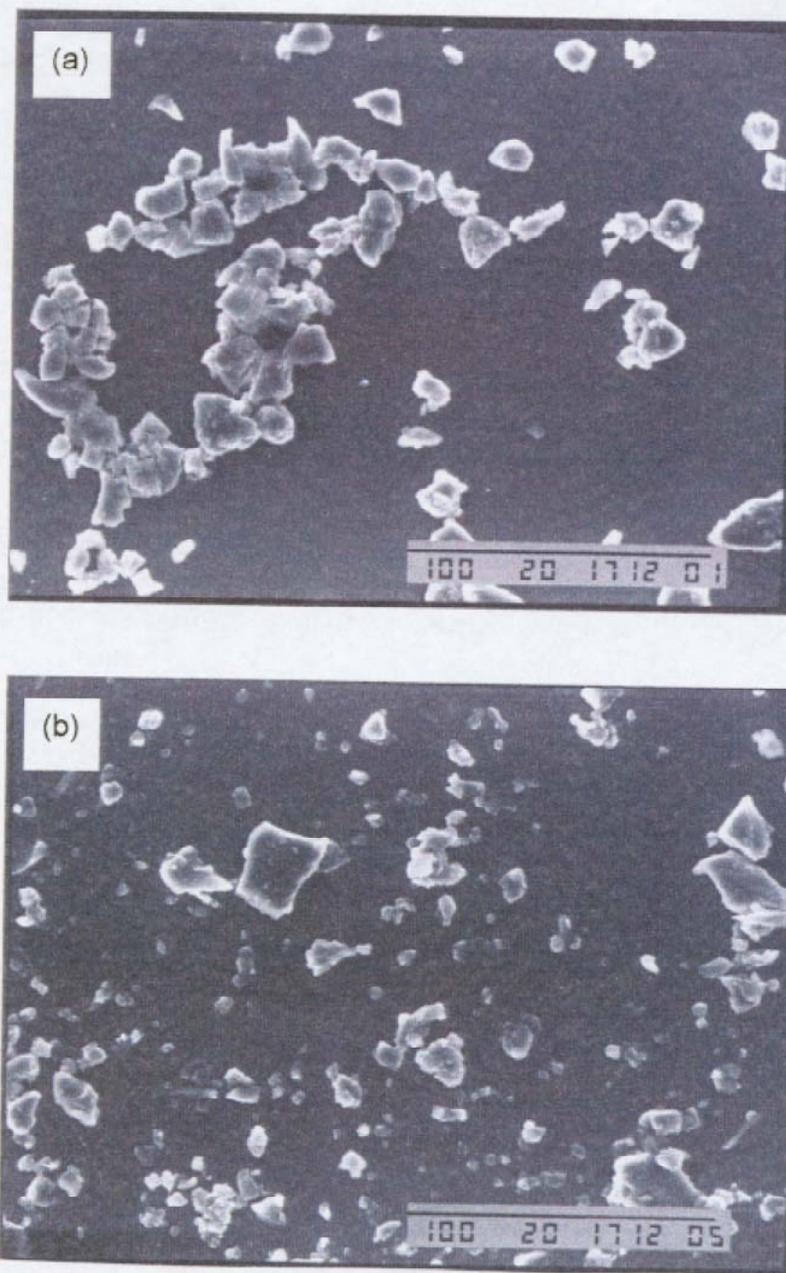


Figura 30 – Micrografias eletrônica de varredura das partículas de (a) SILMg1 e (b) SILMg3. A barra representa 100 µm.

De acordo com estudos prévios realizados por outros autores⁴⁻⁹ em sínteses de flossilicatos de magnésio modificados e conjuntamente com as determinações de raios-X e os espectros de RMN, a estrutura inorgânica desses flossilicatos é similar ao talco como mostra a figura 31.

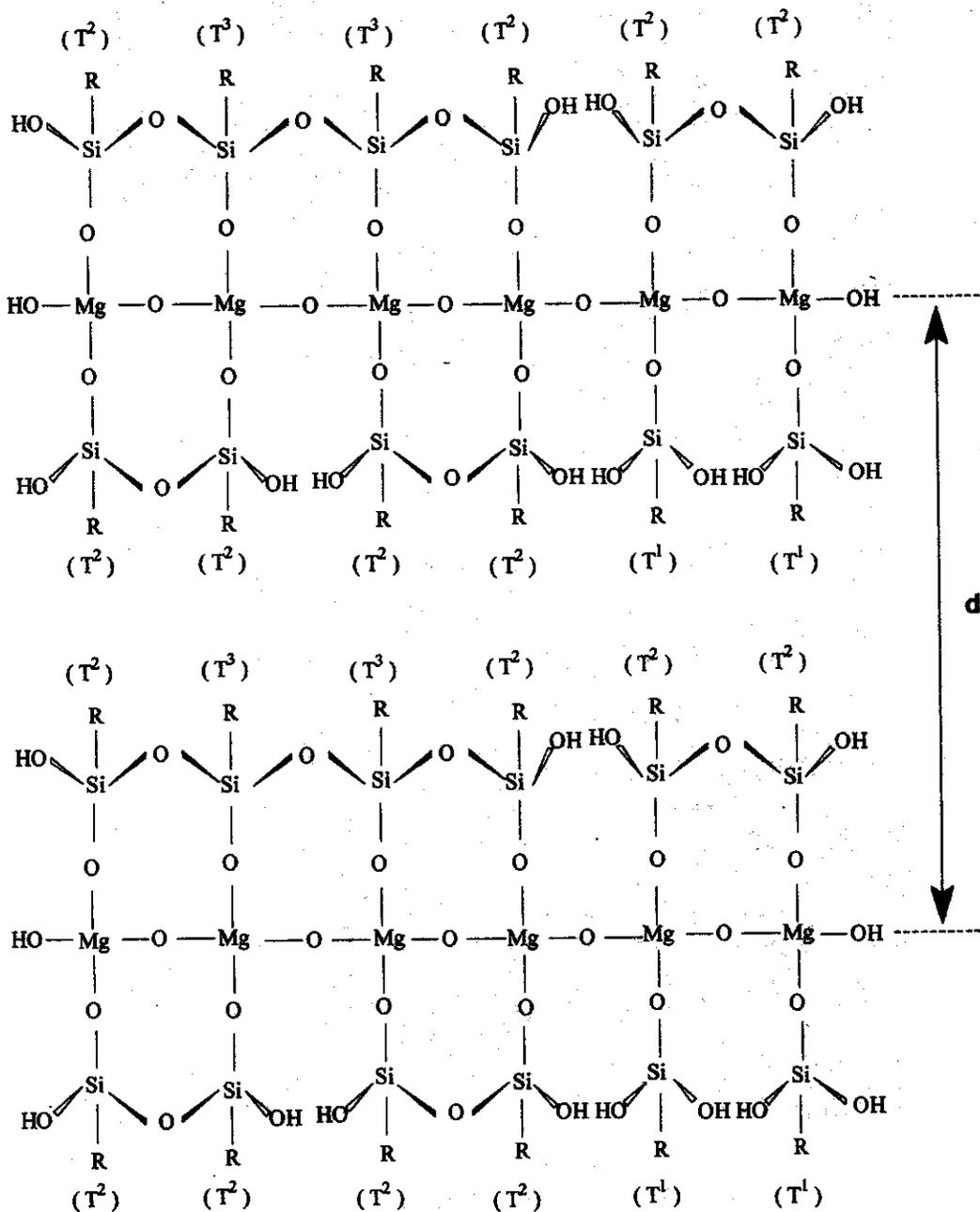


Figura 31 – Representação planar da estrutura dos flossilicatos modificados

O arranjo consiste de uma rede de magnésio octaédrico ligada a duas camadas de silício tetraedricamente coordenado. Dentre as posições tetraédricas, uma delas é ocupada por um átomo de carbono da cadeia orgânica, completando-se a coordenação com átomos de oxigênio, para o caso da quebra da polimerização podendo haver uma, duas ou três hidroxilas terminais. Assim, nessa estrutura lamelar, duas camadas tetraédricas de SiO_4 estão entre uma camada de magnésio octaédrico. Observa-se, também, presas às camadas tetraédricas as cadeias orgânicas através de uma ligação covalente Si-C.

4.3 Filossilicato de magnésio e cobre modificados com mercaptopropil

O filossilicato de magnésio com o mercaptopropil foi obtido pela rota sol-gel e serviu de precursor para a síntese de um filossilicato de cobre a partir da adsorção de nitrato de cobre nesse híbrido. Esse mesmo filossilicato de cobre também foi sintetizado pela rota sol-gel. Portanto, a apresentação dos dados de caracterização desses materiais envolveu a análise da matriz precursora, inclusive já conhecida na literatura e dos dois filossilicatos de cobre onde será estabelecido um estudo comparativo.

4.3.1 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de Raio-X dos filossilicatos de magnésio e de cobre estão apresentados na figura 32. Conforme se observa, o material precursor SILMgSH refere-se a um material de baixa cristalinidade, cujo espaçamento basal foi estimado em 1300 pm, este mesmo comportamento foi verificado anteriormente.⁶ O valor obtido é também superior ao observado para o talco, mas pouco se pode afirmar da estrutura, baseando-se nos dados de DRX, devido à ausência de planos de difração definidos. Quanto a síntese do filossilicato de magnésio, uma observação importante que diz a cinética de reação muito rápida. Neste caso, a

formação do material ocorreria em apenas 24 h, enquanto que no caso dos híbridos anteriores a mesma formação levava pelo menos uma semana. O efeito de envelhecimento do gel foi avaliado, assim como a temperatura de síntese, mas tanto em temperatura mais baixas como em temperaturas superiores, os produtos foram simplesmente amorfos. A obtenção de um pico lamelar largo é típico da formação de estruturas turbostráticas e com alto grau de desordem intralamelar.^{7,9} Daí a obtenção de material com tão baixa cristalinidade.

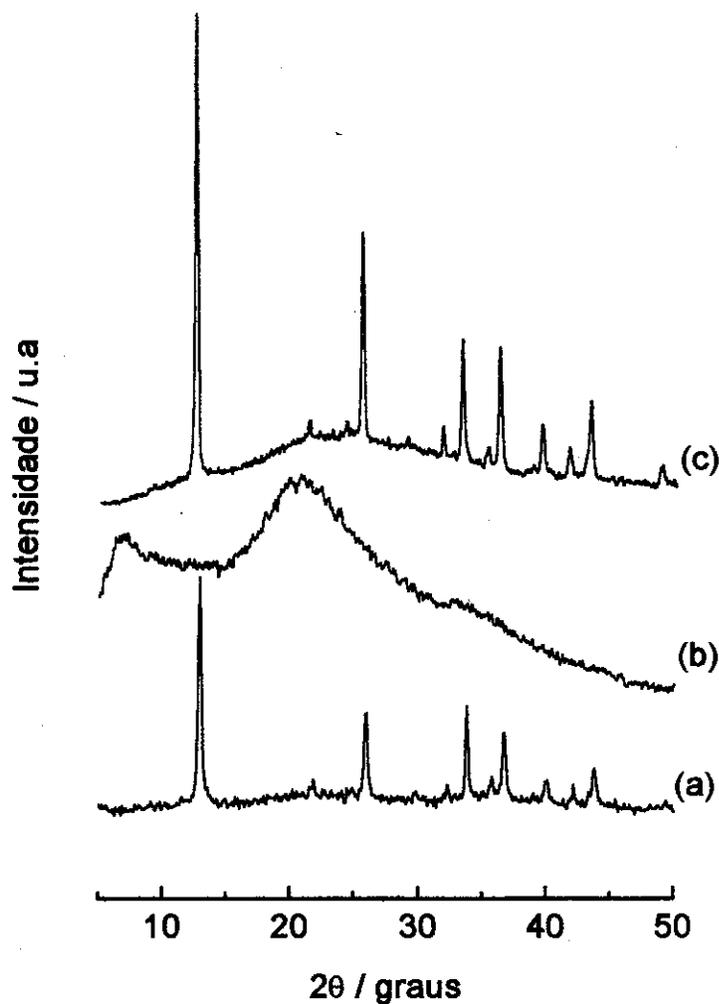


Figura 32 - Difractometria de Raios-X dos híbridos (a) SILCuSH, (b) SILMgSH e (c) SILMgSH/Cu

No entanto, a importância desse híbrido é que ele serviu como precursor para a obtenção de um filossilicato de cobre cujos DRX estão na mesma figura 32. Conforme observa-se tem-se a formação de um material com alta cristalinidade. A partir desse resultado, buscou-se a síntese do mesmo material pelo processo sol-gel, utilizando como precursores mercaptopropiltrimetoxisilano e os cátions de cobre em solução, sendo a reação catalisada por hidróxido de sódio. O DRX desse material está também na mesma figura 32. Conforme, se observa, os picos presentes em ambos os difratogramas são os mesmos, sugerindo-se que há uma similaridade de estruturas ou o mesmo arranjo cristalino. Os valores de distância lamelar 694,0; 341,7 e 227,5 pm em 2θ 13,14; 26,0 e 36,86° foram associadas a reflexões nos planos 001, 002 e 003.

A partir desse conjunto de resultados, tentou-se definir o tipo de estrutura formada, mas a indexação dos planos não foi possível para qualquer filossilicato de cobre descrito na literatura. A indicação obtida é que pelo valor de espaçamento basal, não se deve ter uma estrutura consistente com uma rede de uma distribuição tetraédrica/octaédrica/tetraédrica similar ao talco, mas formação de um filossilicato do tipo 1:1, que apresentaria uma camada de hidróxido de cobre ligada a uma de sílica tetraédrica.^{15,16}

O comprimento (d) da cadeia orgânica $-(CH_2)_3SH$ foi estimado em 543 pm, que infere uma espessura da parte inorgânica para L pode ser calculado como $L = 695 - d^*$, que resulta num valor de 250 pm. Esse, no entanto, é um valor muito baixo, sugerindo que as cadeias R estão acomodadas inclinadas na região interlamelar, como foi observado para os híbridos anteriores. Novamente, esse dados também sugerem que há a formação de um filossilicato do tipo 1:1.

Por outro lado, devido o cobre complexar com grupos tiol, também espera-se que haja a presença de cobre na região interlamelar complexado aos grupos mercaptopropil. Essa hipótese será avaliada posteriormente na discussão de espectroscopia na região do infravermelho.

4.3.2 Análise elementar

Os resultados de análise elementar apresentaram altos valores de CHS nos dois híbridos, conforme mostra a tabela 8, refletindo-se nas altas quantidades de grupos orgânicos pendentes de 4,88 e 3,68 mmol g⁻¹ para SILMgSH e SILCuSH, respectivamente. Esses valores foram obtidos a partir da quantidade de enxofre presente em 1 g de material dividindo-se pelo massa atômica desse elemento.

Tabela 8 - Percentagens de carbono, hidrogênio e enxofre, razão C/S observada, n é a quantidade de grupos orgânicos imobilizados e área superficial (s) dos híbridos.

Híbrido	C / %	H / %	S / %	C/S	n/mmol g ⁻¹	s/ m ² g ⁻¹
SILMgSH	17,80±0,13	4,50±0,04	15,66±0,19	3,05	4,88±0,06	46,9 ± 1,8
SILCuSH	13,87±0,06	2,81±0,03	11,55±0,10	3,19	3,68±0,03	107,0 ± 3,0

A relação C/S teórica foi 3,00, relativa a presença de 3 átomos de carbono e um de enxofre na cadeia orgânica. Os valores das relações C/S experimentais apresentados apresentam uma boa concordância, indicando que os grupos orgânicos permanecem como sugerido. No entanto, a leve discrepância de 0,19 observada para o híbrido de cobre, pode ser uma indicação de que nessa estrutura pode haver um alto grau de grupos metoxilas não hidrolisáveis presentes na cadeia orgânica. Esse fato poderá ser avaliado pelos resultados de RMN de C¹³.

O alto grau de organofuncionalização desses materiais pode se refletir nos valores de área superficial, conforme se observa para o híbrido com menor quantidade de grupos orgânicos, que possui um valor superior de área. No entanto

um outro fator poderia também influenciar a grande discrepância observada. Possível, a variação na área esteja sendo mais dependente do tamanho das partículas desses dois materiais, nesse caso, o híbrido de cobre seria constituído de partículas muito menores que o de magnésio.

Os resultados de análise elementar de magnésio em SILMgSH total de 4,04 mmol g⁻¹, sugerem um teor de magnésio octaédrico de 3,67 mmol g⁻¹ e interlamelar 0,37 mmol g⁻¹, conforme foi dito para os híbridos de magnésio com grupos amino. Devido à baixa ação quelante do grupo mercapto frente ao magnésio justifica-se o baixo valor de magnésio complexado, o que pode ser uma confirmação da presença desse cátion na região interlamelar complexado com os grupos orgânicos. Quanto ao teor de cobre presente no filossilicato SILCuSH, o valor obtido foi de 4,55 mmol g⁻¹ que indica uma alta concentração desse metal na estrutura.

O filossilicato de cobre obtido a partir de SILMgSH, apresentou um total de cobre adsorvido de 5,93 mmol g⁻¹ e uma quantidade de magnésio de 0,218 mmol, que corresponde a 5,4% do total de magnésio inicialmente presente em SILMgSH. Esse fato é uma clara indicação de que o processo interativo envolvendo o nitrato de cobre com o filossilicato de magnésio provoca a desestabilização da estrutura precursora, formando uma nova fase em torno o cátion do íon de cobre. No entanto, o novo material formado ainda possui um teor de íon magnésio distribuído na sua estrutura.

De forma resumida esses resultados indicam que a interação de cobre com SILMgSH envolve dois estágios: i) a troca quase total dos cátions de magnésio das posições octaédricas da estrutura inorgânica e reformação do filossilicato em torno do cátion de cobre e ii) complexação de cobre com os grupos S-H formando complexos interlamelares.¹²

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram muito importantes como ferramenta indicativa do tipo de estrutura e da presença de cátions entre as lamelas. Os espectros dos três híbridos com mercaptopropil apresentados estão na figura 33 cujas absorções principais estão sugeridas resumidamente na tabela 9.

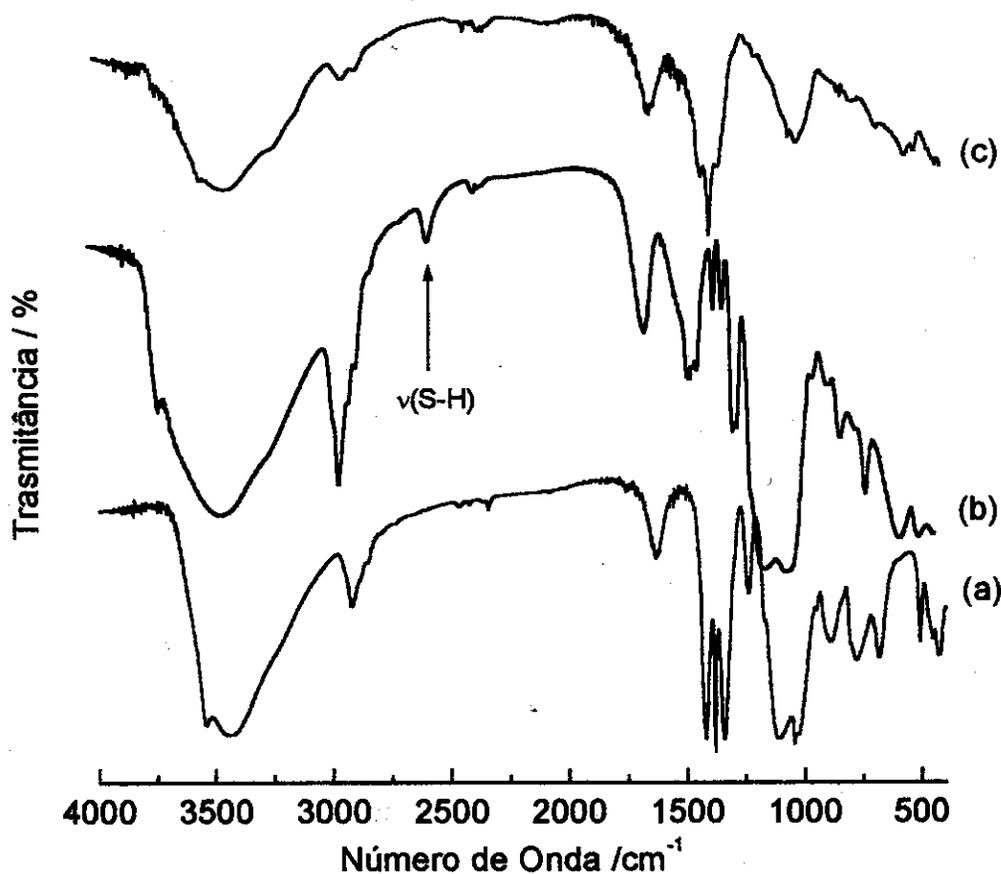


Figura 33 – Espectros na região do infravermelho de (a) SILMgSH/Cu, (b) SILMgSH e (c) SILCuSH

Tabela 9 - Atribuições das frequências de vibrações (cm^{-1}) observados nos espectros de infravermelho dos híbridos contendo o grupo mercaptopropil

Vibração	SILMgSH	SILCuSH	SILMgSH/Cu
$\nu\text{Mg-OH}$	3702	-	-
$\nu\text{Cu-OH}$	-	3541	3548
$\nu\text{Si-OH}$ ou $\nu\text{H}_2\text{O}$	3426	3446	3422
$\nu\text{C-H}$	2930	2925	2927
$\nu\text{S-H}$	2550	-	-
$\nu\text{Si-CH}_3$	1123	1112	1127
$\nu\text{Si-O-Si}$	1029	1047	1046
$\nu\text{Si-O-Mg}$	990	-	990
$\delta\text{CuMg(OH)}$	-	-	771
$\delta\text{3Mg(OH)}$	700	-	-
$\delta\text{Si-O}$	550	510	511
$\delta\text{Mg-O}$	460	-	-
$\delta\text{Cu-O}$	-	430	431

A característica principal desses espectros são as bandas referentes à estrutura inorgânica e parte orgânica que estão bem visualizadas. Esse comportamento está bem caracterizado como mostra o espectro de SILMgSH no qual é presentes um pico fino em 3700 cm^{-1} , que é indicativo da vibração de estiramento das hidroxilas dos grupos MgO-H e em 1040 e 990 cm^{-1} devido à vibração de estiramento do grupo Si-O-Si.⁴⁻⁹ Por outro lado, as absorções relativas à presença dos grupos orgânicos estão bem caracterizadas em 2930 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 2562 cm^{-1} $\nu(\text{S-H})$ e 1250 cm^{-1} $\nu(\text{Si-C})$.^{152,153} A banda larga na região de 3400 cm^{-1} está associada à presença de água e a grupos Si-OH. A banda em 1628 cm^{-1} refere-se à deformação angular da água. Outras bandas em 700 cm^{-1} é classicamente atribuída à sobreposição das vibrações Si-O e $\delta 3\text{Mg}(\text{OH})$ em minerais argilosos de magnésio trioctaédrico. As outras bandas em 550 e 460 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações dos grupos Si-O e Mg-O, respectivamente. Por outro lado, observando-se os espectros dos dois híbridos de cobre constata-se que há um deslocamento das bandas da hidroxila estrutural para menor número de onda em 3448 cm^{-1} .

As atribuições dessas bandas foram feitas com base em espectros de filossilicatos como crisocola e esmectitas de cobre sintéticas.¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ Uma observação importante, é que, apesar das bandas C-H e Si-C que estão associadas ao grupo orgânico do híbrido de magnésio estarem presentes nesses dois espectros, há ausência da banda da vibração de estiramento do grupo S-H. Isso é uma clara indicação de que realmente há a presença de cobre na região interlamelar complexado com os grupos mercapropil.

Um outro destaque desses espectros é a presença de ânions nitratos como se apresenta no tripleto em 1420 , 1384 e 1340 cm^{-1} .¹⁵¹

A presença de magnésio remanescente no filossilicato SILMgSH/Cu é evidenciada também pela absorção em 771 cm^{-1} relativa à vibração de deformação $\delta\text{Cu}(\text{Mg})\text{OH}$, que são citadas na literatura para filossilicatos ricos em cobre.¹⁶⁶

4.3.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

Novamente, essas determinações foram obtidas para elucidar as estruturas do agente sililante e o grau de polimerização.

O espectro de RMN de ^{29}Si mostra três sinais em $-66,5$; $-56,0$ e $-48,4$ ppm associados às espécies de silício $\text{R-Si}^+(\text{OSi})_3$, $\text{R-Si}^+(\text{OSi})_2\text{-OH}$ e $\text{R-Si}^+(\text{OSi})(\text{OH})_2$, respectivamente, conforme a figura 34.

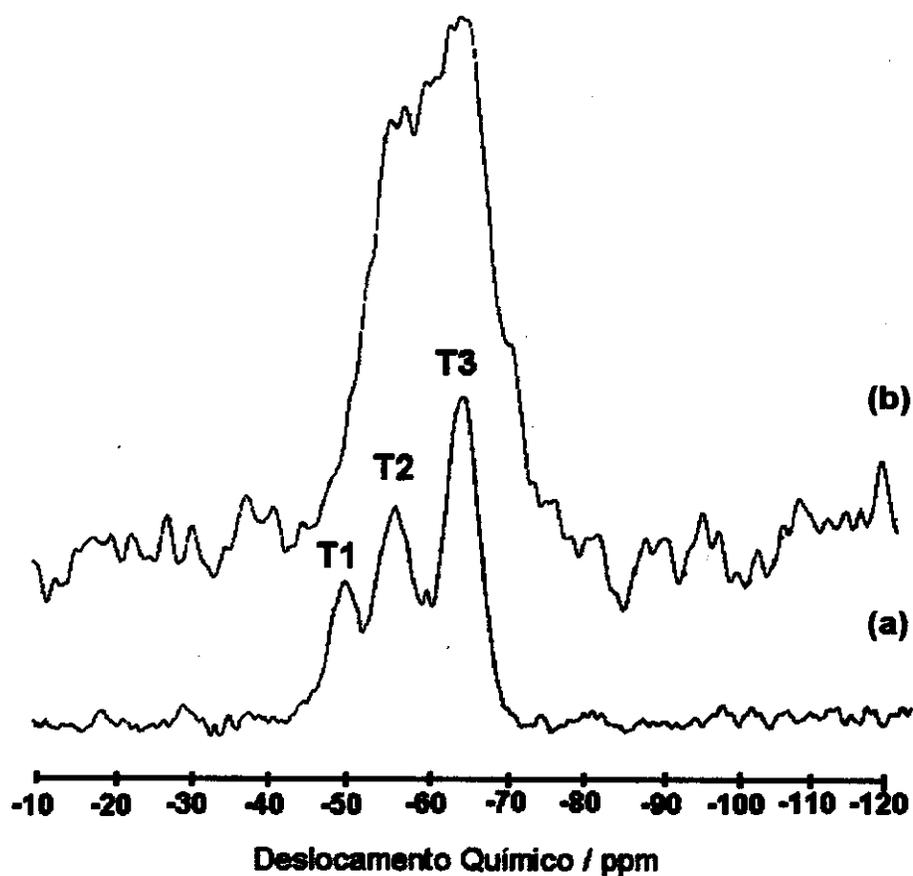


Figura 34 – Espectros de RMN de ^{29}Si de (a) SILMgSH e (b) SILCuSH

Esses sinais foram quantificados por decomposição do pico principal em 39,8, 26,4 and 17,5% para esses grupos em SILMgSH. Esse fato sugere um alto grau de grupos silanóis na rede inorgânica desse material. Esse comportamento foi mais pronunciado em SILCuSH onde o largo sinal de RMN de ^{29}Si entre $-45,0$ e $-69,0$ ppm com máximo em $-64,9$ ppm, confirma essa proposição.

Os espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos de magnésio e cobre obtidos pelo processo sol-gel estão apresentados na figura 35, nos quais são observados os picos em 28,7 ppm atribuído aos átomos de carbonos metilênicos C_1 e C_2 e 13,3 ppm associado ao átomo de carbono C_3 .

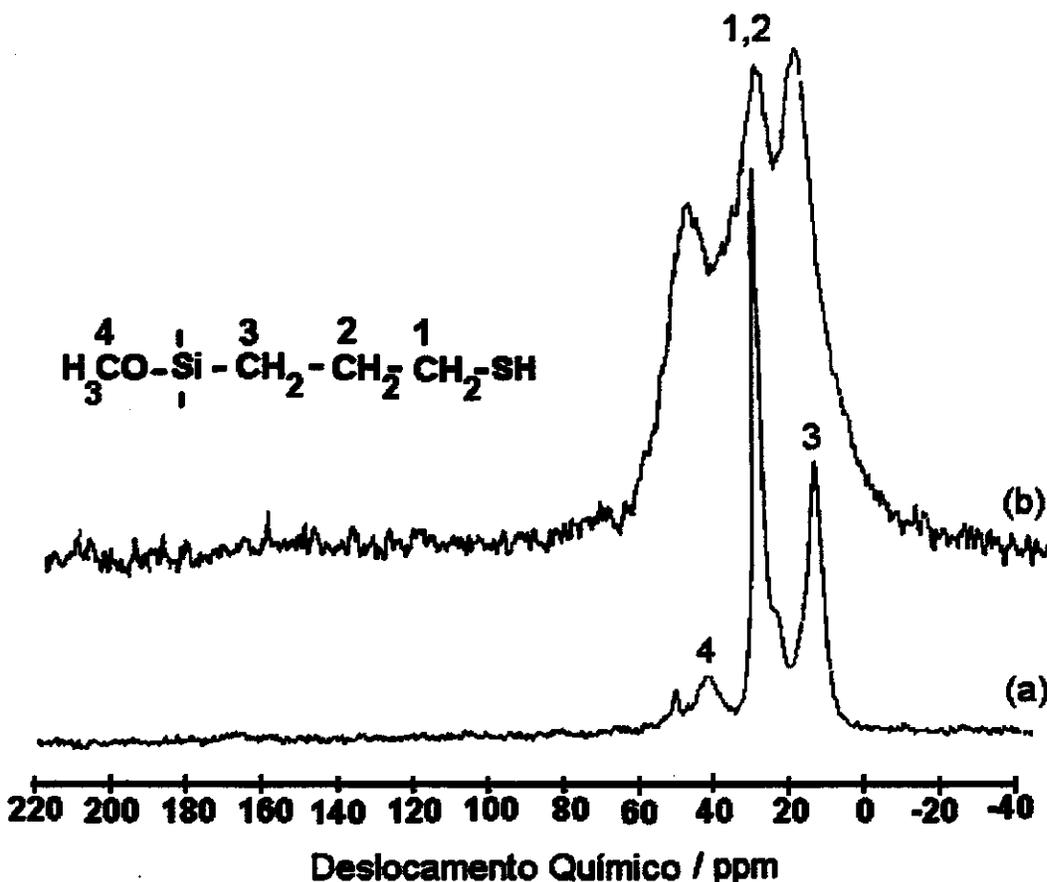


Figura 35 – Espectros de RMN de ^{13}C de (a) SILMgSH e (b) SILCuSH

O pico em 45,0 ppm está associado ao grupo metoxi ($-\text{OC}^*\text{H}_3$), indicando que houve hidrólise parcial. Observa-se que a intensidade desse pico é muito maior no espectro de SILCuSH do que no filossilicato de magnésio, sugerindo que há um alto teor de grupos metoxilas não hidrolisáveis, que justificaria a discrepância de 0,19 observada entre as relações C/S anteriormente descrita.

O espectro do filossilicato de cobre também apresenta picos largos e pouco resolvidos relativos aos grupos metilênicos em SILCuSH, que sugere que as cadeias orgânicas podem estar em um ambiente como no sólido, destacado na literatura.⁷ Além disso, o cobre complexado com os grupos S-H pode contribuir para esse comportamento. Para o caso do híbrido de magnésio esse comportamento não foi observado uma vez que as cadeias orgânicas estão livres, sem a presença de magnésio complexado aos grupos SH.

4.3.5 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas dos filossilicatos deram uma perda de massa de 49,0; 41,4% e 47,0% para SILMgSH, SILMgSH/Cu e SILCuSH, respectivamente, entre 298 e 1123 K como ilustrado na figura 36 .

As curvas de DTG mostram pico máximo em 623 K para SILMgSH, e em 536 e 513 K para ambas as matrizes SILMgSH/Cu e SILCuSH, indicando que a estabilidade térmica é menor para os filossilicatos contendo cobre. As perdas de massa associadas a perda de água, decomposição orgânica e desidroxilação ocorrem continuamente com o aumento da temperatura para o filossilicato de magnésio, enquanto para os de cobre em patamares definidos.

A saída de moléculas de água para SILMgSH foi de 5,72%. Nesse filossilicato, observam-se as perdas do grupo orgânico e desidroxilação entre 443 e 873 K representando 35,3% e outros 8,0% entre 873 e 1223 K, possivelmente a processos de formação de óxidos.

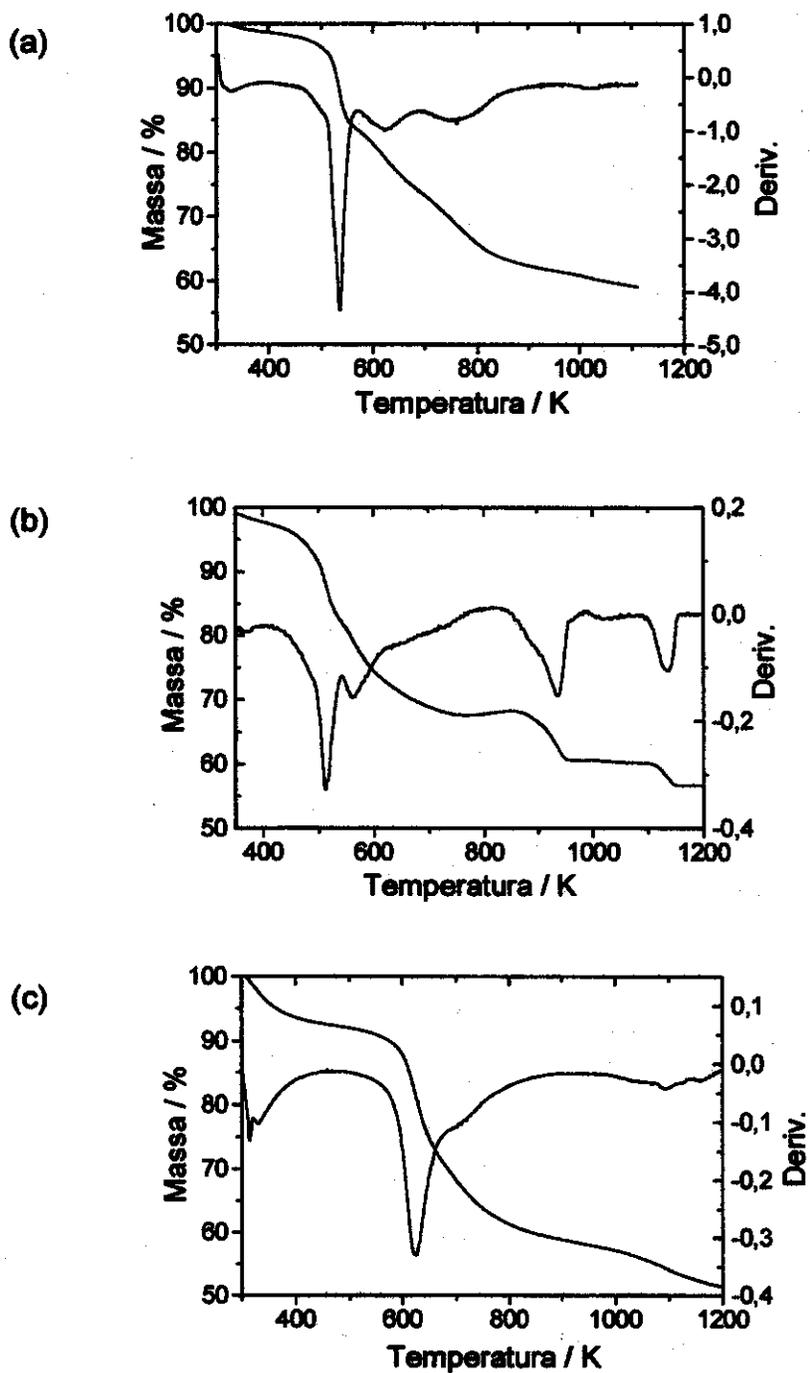


Figura 36 – Curvas termogravimétricas e DTG dos híbridos (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/Cu e (c) SILCuSH

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônica de varredura apresentadas nas figuras 37 e 38 indicam em ambos os casos aglomeração de pequenas partículas, cujo tamanho não pode ser estimado.

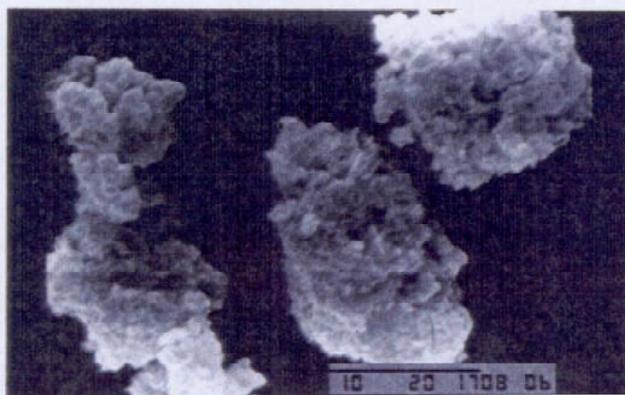
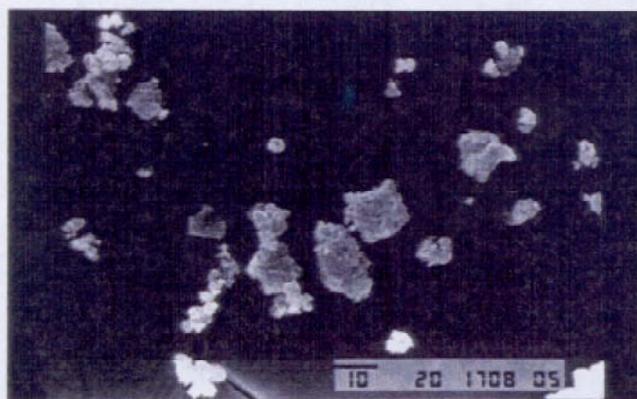


Figura 37 – Micrografias das partículas de SILMgSH. A barra representa 10 μm .

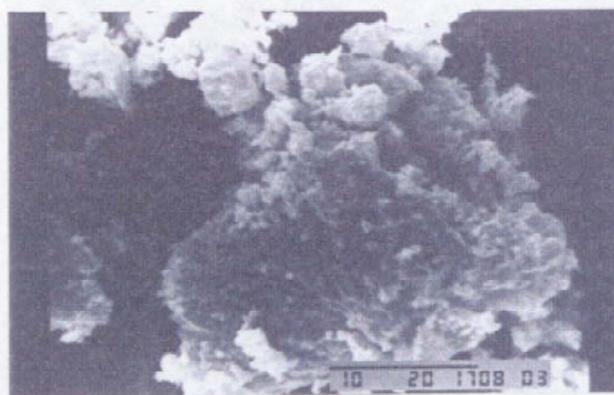


Figura 38 – Micrografias das partículas de SILCuSH. A barra representa 10 μm .

Os espectros de EDS mostrados na figura 39 indicam a presença de fortes picos de silício e magnésio para o filossilicato SILMgSH e picos de silício e cobre para SILCuSH. Para o caso do filossilicato de cobre obtido a partir de SILMgSH, observa-se que o pico do magnésio desaparece do espectro e surge um forte pico associado à presença de cobre. O baixo teor de magnésio presente na amostra

acaba não sendo detectado na medida, confirmando os dados da análise elemental descritos anteriormente.

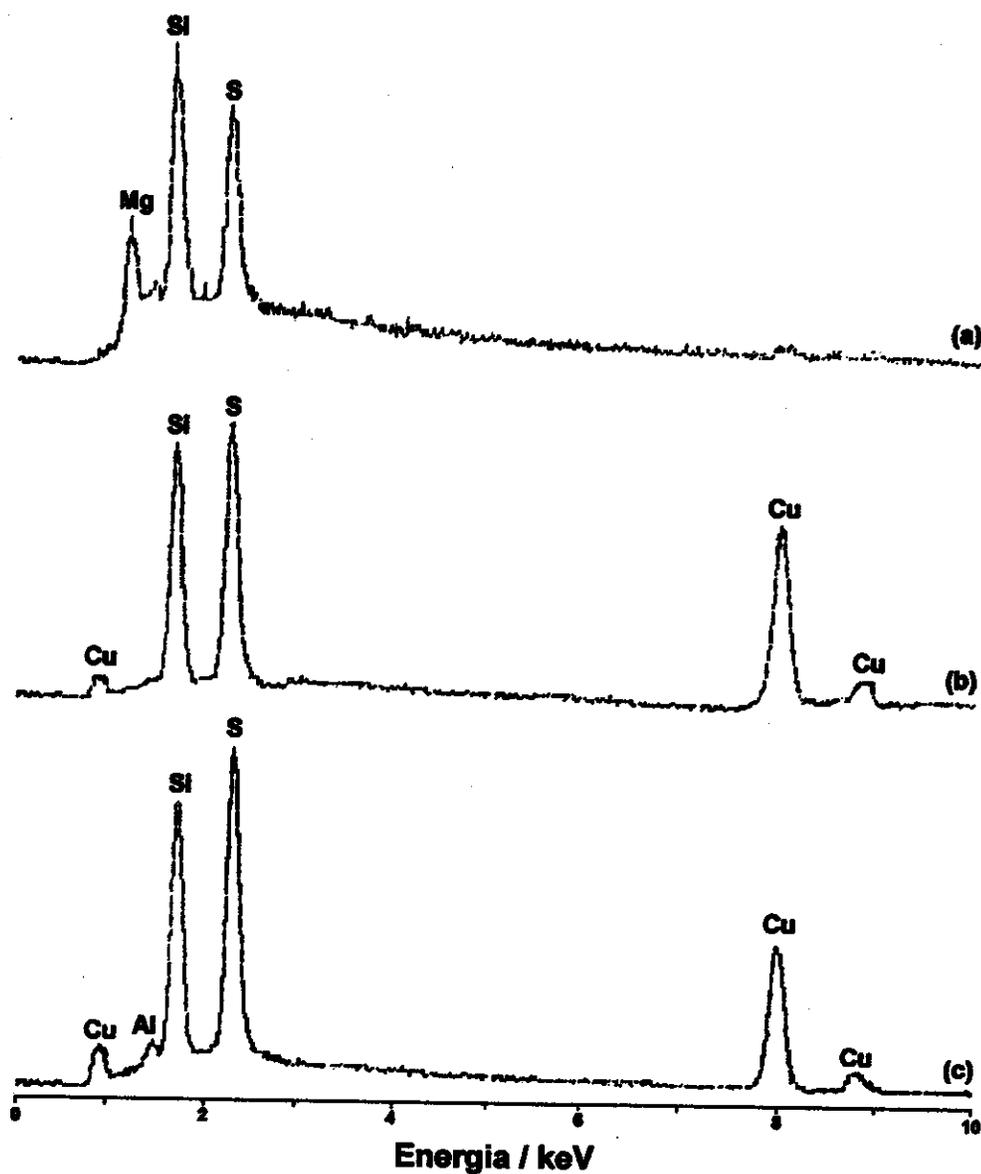


Figura 39 – Espectros de EDS dos híbridos (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/Cu e (c) SILCuSH

Baseando-se nas determinações de DRX, RMN e espectroscopia na região do infravermelho, a estrutura representada na figura 40 é sugerida para os híbridos de cobre resultantes, onde é observado a presença de cobre complexado com os centros básicos SH dos grupos orgânicos na região interlamelar da matriz.

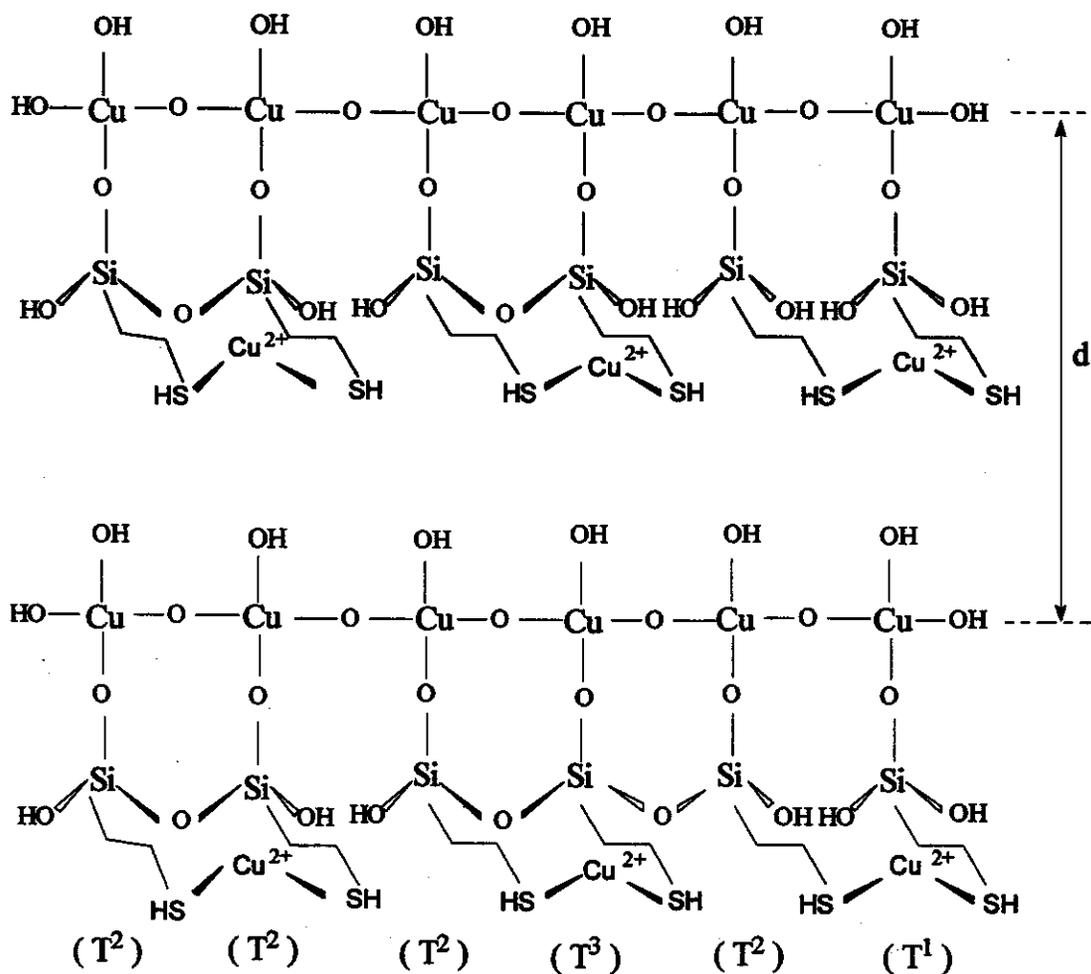


Figura 40 – Estrutura planar sugerida para o flossilicato de cobre mercaptopropil

4.4 Adsorção dos cátions metálicos e calorimetria

4.4.1 Filossilicatos de magnésio aminados

Os processos de interação dos cátions metálicos nos filossilicatos aminados levaram em conta duas características principais. Primeiramente que matrizes contendo grupos aminos têm sido usadas como sorbentes na concentração e isolamento de metais de transição devido a ação complexante do nitrogênio com esses metais.^{124,125} Outro aspecto é que nesses materiais numerosas substituições podem ocorrer tanto envolvendo o cátion tetraédrico como o octaédrico.¹² Os processos de adsorção foram realizados apenas para os filossilicatos de magnésio contendo o grupo aminopropil e etilenodiamino. Para o material com três nitrogênios observou-se que este se dissolvia no processo, e portanto, não foi explorado.

As isotermas de interação dos cátions metálicos com ambos filossilicatos estão mostradas na figura 41. *Pode-se observar que* Como se observou, com exceção do cobalto, *devido a seguinte* esses processos foram mais pronunciados em SILMg1. Nota-se, por exemplo, que N_f é 7,70 e 3,81 mmol g⁻¹ para SILMg1 e SILMg2, respectivamente. A adsorção que envolve SILMg1 está associada à quantidade maior de grupos amina primária que são localizados no espaço interlamelar dessa matriz e talvez devido à distância entre essas cadeias que favorece o acesso dos cátions aos grupos aminados. Por outro lado, foi observado que a adsorção envolvendo matrizes híbridas aminadas depende da quantidade de nitrogênios primários e não apenas da quantidade total de nitrogênio.¹⁶⁹ *segundo a* A ordem de adsorção para os filossilicatos seguiram a ordem $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ para SILMg1 e $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$ para SILMg2. Esses resultados indicam que estas *superfícies* matrizes são potencialmente favoráveis à adsorção de cátions metálicos em solução. *modificadas*

Os resultados de análise de magnésio nos filossilicatos originais e após adsorção estão na tabela 10.

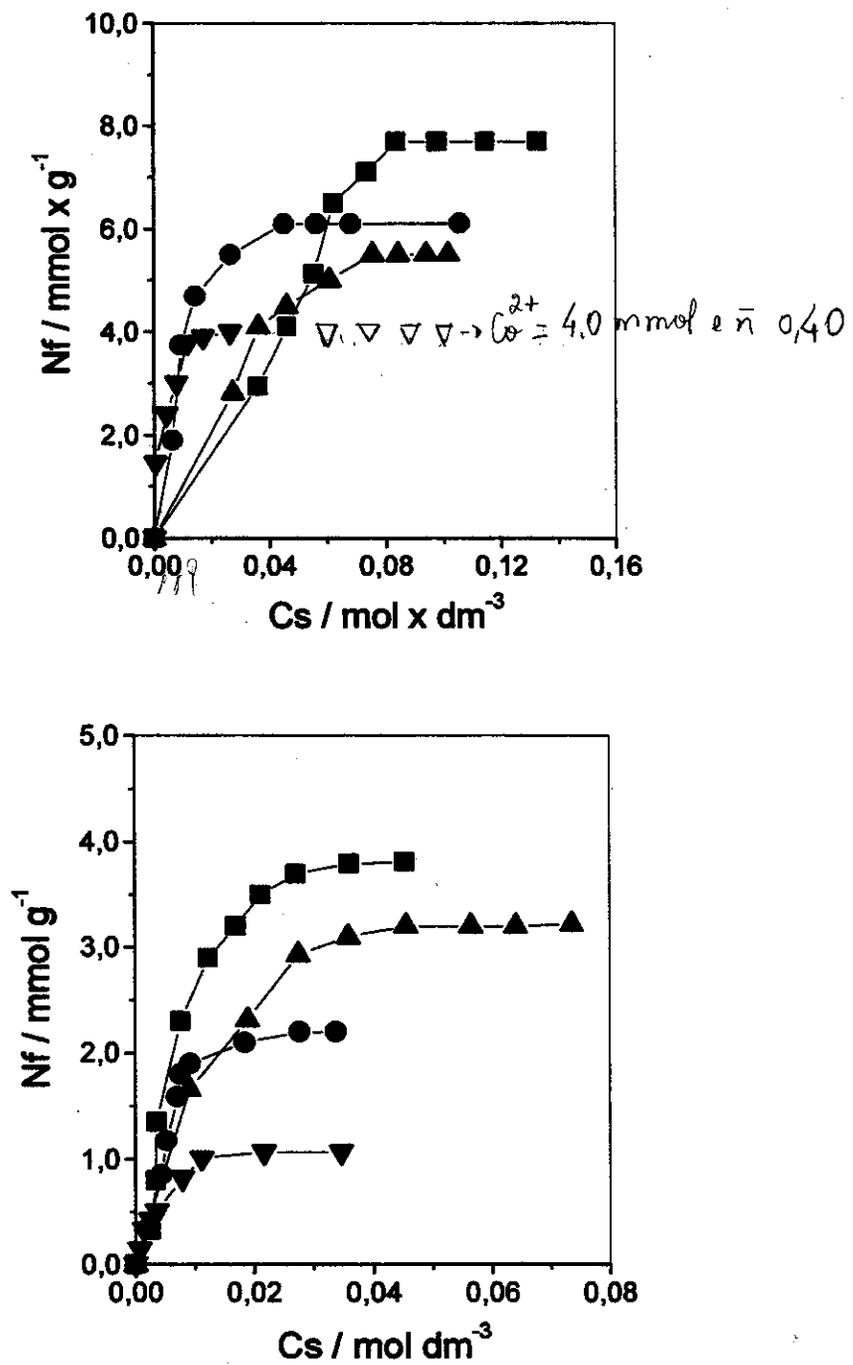


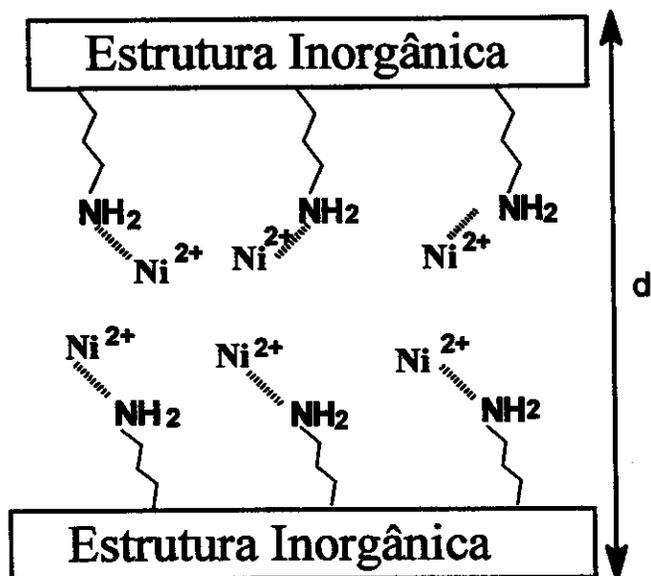
Figura 41 – Isothermas da interação dos cátions metálicos de Cu²⁺ (—■—), Zn²⁺ (—●—), Ni²⁺ (—▲—) e Co²⁺ (—▼—) com os flossilicatos SILMg1 (a) e SILMg2 (b). Os valores de Cs (SILMg2) e Nf (SILMg1) foram multiplicados por 10.

Tabela 10 – Número de moles de magnésio (N_{Mg}), totais (N_f), trocados (N_{tro}) e adsorvidos (N_{ads}) e relação metal:ligante nos híbridos.

Híbrido	N_{Mg}	N_f	N_{tro}	N_{ads}	M:L
SILMg1	5,58	-	-	-	-
SILMg1/Cu ²⁺	0,01	7,70	2,70	5,00	1,38:1
SILMg1/Zn ²⁺	0,82	6,10	1,89	4,21	1,17:1
SILMg1/Ni ²⁺	3,35	5,50	-	5,50	1,50:1
SILMg1/Co ²⁺	4,00	0,40	-	0,40	0,11:1
SILMg2	5,01	-	-	-	-
SILMg2/Cu ²⁺	0,41	3,81	1,56	2,25	0,86:1
SILMg2/Zn ²⁺	2,23	2,20	-	2,20	0,84:1
SILMg2/Ni ²⁺	4,83	3,22	-	3,22	1,20:1
SILMg2/Co ²⁺	4,49	1,07	-	1,07	0,40:1

Estes resultados indicam que o cobre e zinco interagram com SILMg1 e SILMg2 substituindo magnésio octaédrico nessas matrizes. O mesmo comportamento foi visto para o zinco em SILMg1. Porém, no caso dos outros cátions metálicos esse processo de troca envolve apenas o magnésio presente entre as lamelas. Pelas quantidades do metal que interagem formando os complexos interlamelares, vemos que com exceção do cobalto, a adsorção foi mais pronunciada em SILMg1 do que em SILMg2, decisivo nos processos.

a)



b)

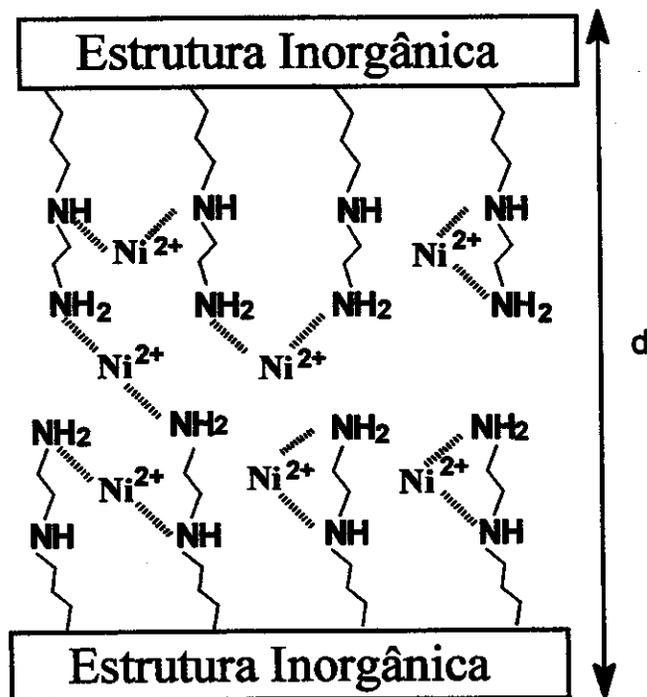


Figura 42 - Estruturas sugeridas dos complexos de níquel/aminopropil e níquel/etilenodiamino nos espaços interlamelares em a) SILMg1 e b) SILMg2.

Neste caso a estequiometria do complexo pode ser determinada já que a quantidade de nitrogênio em SiLMg1 é 3,60 mmol g⁻¹ e de 5,42 mmol g⁻¹ em SiLMg2. O grupo diamina da cadeia pendente tende a formar complexo bidentado, enquanto o grupo de amina forma complexo monodentado como ilustra a figura 42. Assim a formação de complexos mais estáveis é favorecida em SiLMg2, devido ao efeito quelante.

Esses resultados sugerem que há dois mecanismos de interação: troca iônica com o magnésio octaédrico e a formação de complexos interlamelares, envolvendo os grupos pendentes aminados.

A importância desses processos é a facilidade com que essa troca iônica acontece. Por exemplo, o talco troca cátions durante sua síntese hidrotérmica em temperaturas acima da ambiente como foi observado com níquel, cobalto, zinco ou íons de cobre onde o magnésio é substituído na matriz.¹⁶⁵ Esses cátions divalentes têm raios iônicos semelhantes em coordenação octaédrica, como: 72; 69; 73; 75 e 78 pm para Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ e Zn²⁺, respectivamente. Assim, é esperado que o cátion de magnésio seja substituído igualmente por qualquer um desta série em estruturas de minerais.¹⁶⁶ Porém, se o processo ocorrer em baixa temperatura, a cinética de troca é lenta, demorando 15 ou mais dias.⁸⁰

4.4.1.1 Análise dos produtos da adsorção por DRX

A cristalinidade destes híbridos foi analisada por difratometria de raios-X cujos resultados estão ilustrados nas figuras 43 a 46 para os materiais com cobre, cobalto e níquel em SiLMg1 e cobre, zinco e cobalto em SiLMg2.

Após a adsorção de cobre e zinco, observou-se uma modificação significativa da cristalinidade dos dois flossilicatos iniciais. Estes resultados mostraram que o aumento da quantidade de cátions que interagem provoca uma alteração da cristalinidade. Também pode ser observado que em alguns casos, o híbrido resultante tornou-se mais desorganizado com a saturação de cátions.

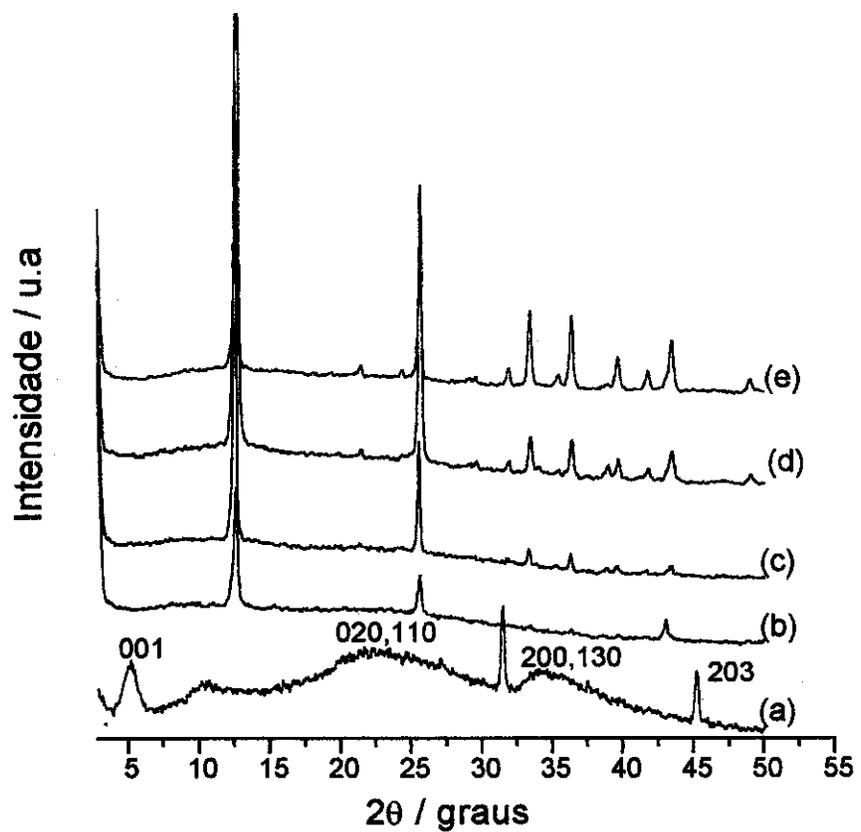


Figura 43 - Difrátogramas de Raios-X do híbrido SILMg1 (a) sem cobre e com teores de cobre de: b) 2,39, c) 4,11, d) 6,43 e e) 7,70 mmol g⁻¹.

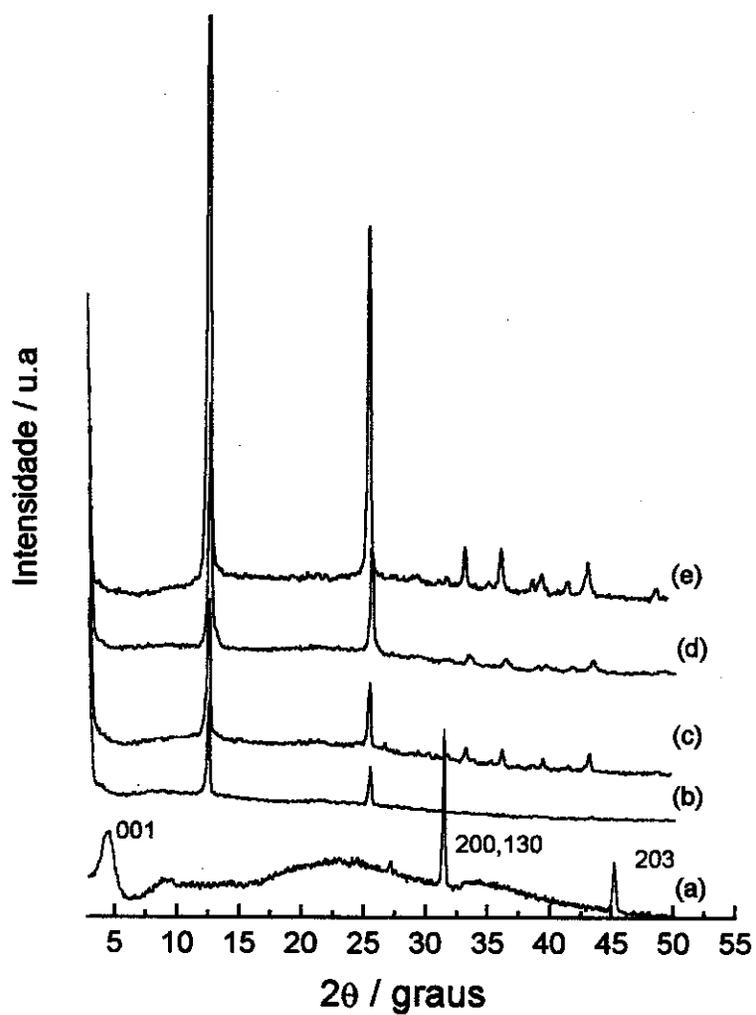


Figura 44 - Difratoogramas de Raios-X do híbrido SILMg2 (a) sem cobre e com teores de cobre de: b) 2,12, c) 2,71, d) 3,61 e e) 4,54 mmol g⁻¹.

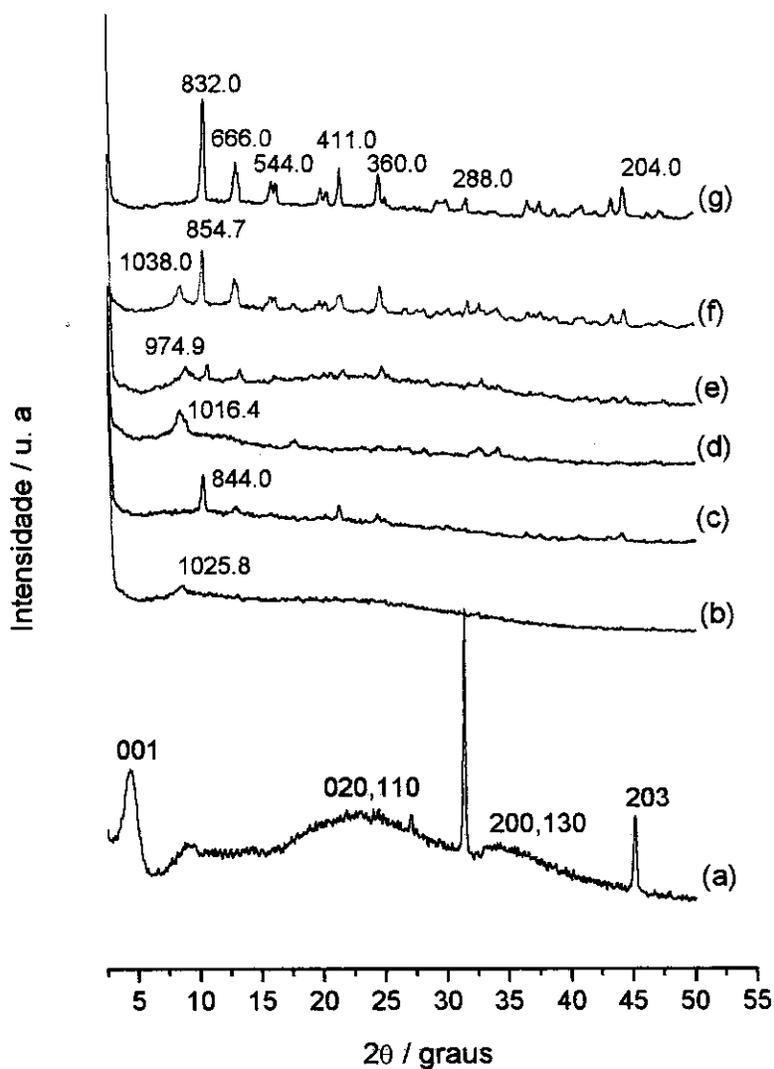


Figura 45 - Difratoogramas de Raios-X do híbrido SILMg2 (a) sem zinco e com teores de zinco de: b) 1,58, c) 1,80, d) 1,91, e) 2,10, f) 2,15 e g) 2,20 mmol g⁻¹.

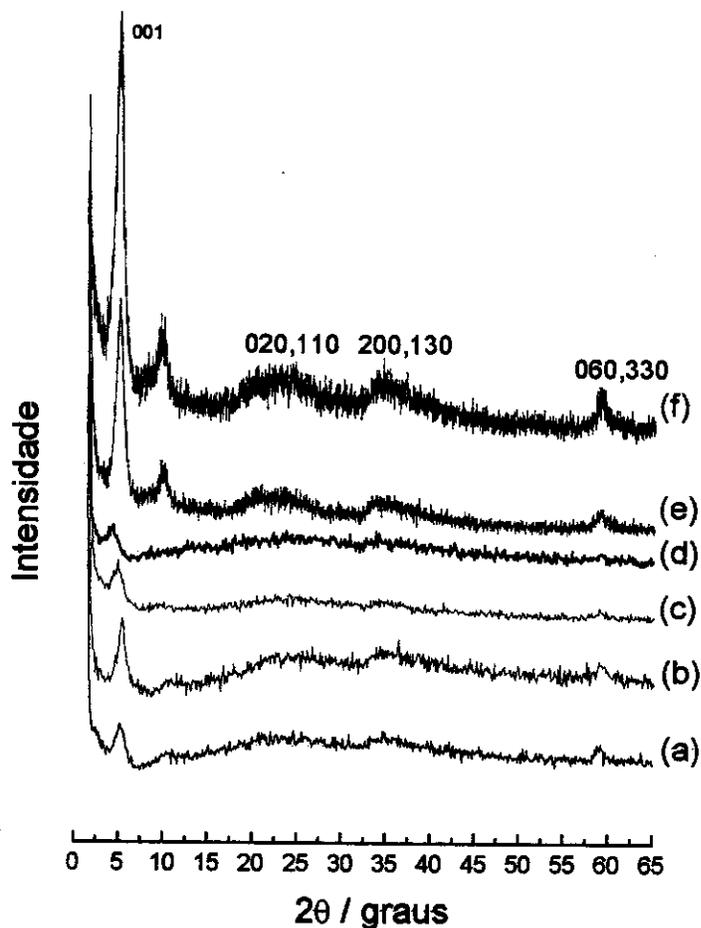


Figura 46 – Difrátogramas de Raios-X de SILMg1 e SILMg2 com distintos teores (mmol g^{-1}) de níquel e cobalto: a) SILMg1 com $0,35\text{Co}^{2+}$, b) SILMg1 with $0,40\text{Co}^{2+}$, c) SILMg2 com $0,90\text{Co}^{2+}$, d) SILMg2 com $1,10\text{Co}^{2+}$, e) SILMg1 com $2,81\text{Ni}^{2+}$ e f) SILMg1 com $4,50\text{Ni}^{2+}$.

Este fato pode ser relacionado à formação dos complexos aminados com a entrada de mais cátions entre a lamela, causando uma desordem das cadeias orgânicas durante a formação desses complexos e alterando a estrutura das matrizes. Comportamento semelhante foi observado para a adsorção de cátions metálicos em sílica lamelar modificada com dodecilaminas.¹⁷⁰

Examinado os dados de DRX (figuras 43 e 44), observa-se um gradual aumento no número de reflexões com o aumento da quantidade de cobre nas fases mostradas. Essa característica está claramente ilustrada pelo surgimento de uma nova fase representada pelos picos a 2θ em 12,5; 25,6 e 43,1°. Com a participação de mais cobre no híbrido, a intensidade desses picos são aumentadas e outras duas reflexões aparecem em 33,5 e 36,4°. Na saturação, observa-se que reflexões finas e bem resolvidas estão presentes em 12,5; 25,6; 36,4; 43,5 e 49,1°. Os valores de espaçamento basal para os materiais SILMg1 e SILMg2 contendo cobre foram 696 e 708 pm, respectivamente, correspondendo a uma estrutura do tipo 1:1, como anteriormente observado para o material contendo mercaptopropil.

Para o caso do zinco, uma cristalinidade pobre é observada para os materiais com baixas quantidades de zinco. Com a interação com mais cátions surge a participação de picos a 10,4 e 21,4° (figura 45c). Outros picos de baixa intensidade estão presentes em 15° (figuras 45d e 45e). Com a entrada de mais zinco percebe-se picos em 8,6; 10,4 e 13,0° e mais intenso em 21,4; 24,7 e 44,3 (figura 45f). Na saturação observa-se que os picos são mais bem definidos e intensos, caracterizando realmente uma nova fase.

Outra informação desses dados, associados à distância lamelar de SILMg1 e SILMg2 com cobre adsorvido foram de 696 e 708 pm, respectivamente, porém no caso de zinco, obtive-se 1027 pm.

Um valor maior para Zn^{2+} já era esperado já que o seu volume de hidratação de $178,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ que é superior ao Cu^{2+} de $147,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.¹⁷¹ A diminuição da distância lamelar está associada à conformação das cadeias aminadas na

formação dos complexos. Em geral a inserção de espécies químicas em estruturas lamelares provoca um aumento do espaçamento basal, embora sejam notados casos em que há uma diminuição das distâncias.^{134,135}

Para os materiais com cobalto, os dados de DRX mostraram um aumento da distância interlamelar para valores de 1811 pm e 2235 pm para SILMg1/Co²⁺ e SILMg2/Co²⁺, respectivamente (figura 46a a 46d). Os picos relacionados ao plano 060 para filossilicatos trioctaédricos associados à distância de 157,5 pm são mantidos. Esses fatos sugerem que a interação de cobalto ocorre por intercalação.

Para o caso do níquel um comportamento similar foi observado.

Tentando observar se o pH influencia esses processos, assim medidas de pH foram obtidas para monitorar a estabilidade desses filossilicatos em soluções de concentração inicial do cátion metálico em água de 0,10 mol dm⁻³. O pH para as soluções de nitrato de cobre e de zinco foram 3,5 e 4,0, enquanto o valor 6,0 para ambas as soluções de cobalto e níquel. Desses resultados fica claro que os filossilicatos obtidos sofrem transformação de fase ao interagirem com certos sais, dependendo do tipo de cátion, diferentes processos interativos podem ocorrer como dissolução do material precursor e formação de uma nova fase em torno do cátion concomitantemente com a formação de complexos interlamelares, envolvendo os centros básicos ou ainda apenas a formação dos complexos interlamelares. Este fato foi observado para o níquel e cobalto onde ocorreu a expansão da lamela. Portanto, o processo de adsorção desses híbridos é limitado à estabilidade das fases a baixos valores de pH.

Por outro lado, estes resultados indicaram que a presença dos grupos orgânicos ligados à matriz inorgânica modifica as características da matriz quando se compara com o talco, que é classificado como um filossilicato não-expansível e onde processos de intercalação não acontecem.¹³

4.4.1 Análise dos produtos da adsorção por espectroscopia na região do infravermelho

Uma análise mais aprofundada desses novos minerais foi feita com base nos espectros na região do infravermelho dos filossilicatos, de acordo com os dados de esmectitas obtidas de síntese hidrotérmica de talco com cobre, níquel, cobalto ou zinco.^{80,172} Uma característica importante que pode se verificar no espectro de um mineral é que este não apenas depende da constituição química, mas também do modo no qual os átomos estão organizados na estrutura cristalina.

Os materiais novos apresentaram espectros significativamente diferentes daqueles das matrizes precursoras, como ilustram as figuras 47 e 48. A interpretação dos espectros dos filossilicatos com cobre foi baseada em dois filossilicatos de Mg-Cu: stevensita e crisocola, cuja relação atômica Cu/(Cu + Mg) é inferior ou superior a 0,5, respectivamente.¹⁷²

Nesta interpretação, foram consideradas três regiões importantes no estudo de filossilicatos¹⁷³⁻¹⁷⁵ a) as estruturas em folhas mostram uma absorção forte próxima 1000 cm^{-1} , todos os espectros apresentaram modos de vibração em 1000 ou 960 cm^{-1} relacionados a $\nu\text{Si-O}$. b) a absorção em 960 a 550 cm^{-1} pode estar associada a grupos hidroxilas e aos cátions octaédricos, como também a grupos Si-O da rede e c) na região entre 550 a 400 cm^{-1} com absorção forte abaixo de 550 cm^{-1} devido a vibrações de íons octaédricos e de oxigênios de camadas adjacentes. Tem-se observado que a absorção diminui para frequências menores, mais com o aumento do raio iônico do que com o da massa do cátion octaédrico.¹⁷⁴

O espectro de SiLMg1/Cu^{2+} mostrou uma banda larga com um máximo em 3425 cm^{-1} associada a $\nu(\text{Cu-OH})$. A banda em 675 cm^{-1} pode ser devido à vibração $\delta\text{Cu-OH}$, enquanto a absorção próximo 800 cm^{-1} com o máximo em 785 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de $\nu\text{Si-O}$. Porém, a banda a 675 cm^{-1} também é observada para argilas trioctaédricos de magnésio e corresponde à sobreposição dos modos

de vibrações do Si-O e δ 3Mg(OH). A banda a 510 cm^{-1} também pode ser associada à vibração de Cu-O. A presença de três bandas com um máximo em 1384 cm^{-1} é típica de vibração de deformação dos íons nitrato.¹⁵¹

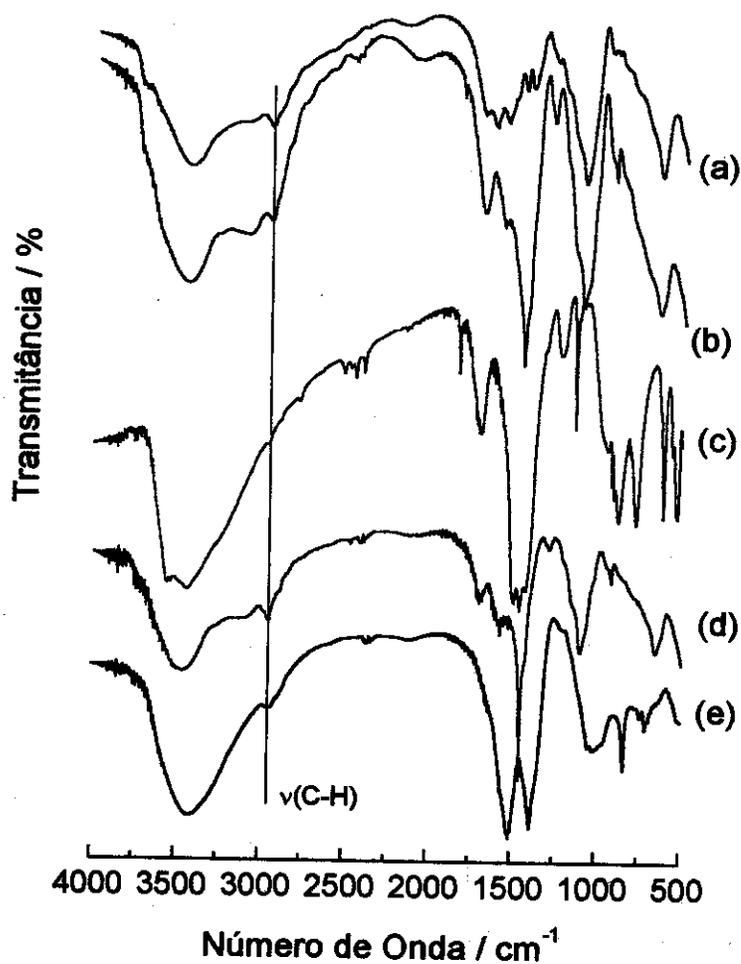


Figura 47 – Espectros na região do infravermelho de a) SILMg1, b) SILMg1/ Co^{2+} , c) SILMg1/ Cu^{2+} , d) SILMg1/ Ni^{2+} e e) SILMg1/ Zn^{2+} .

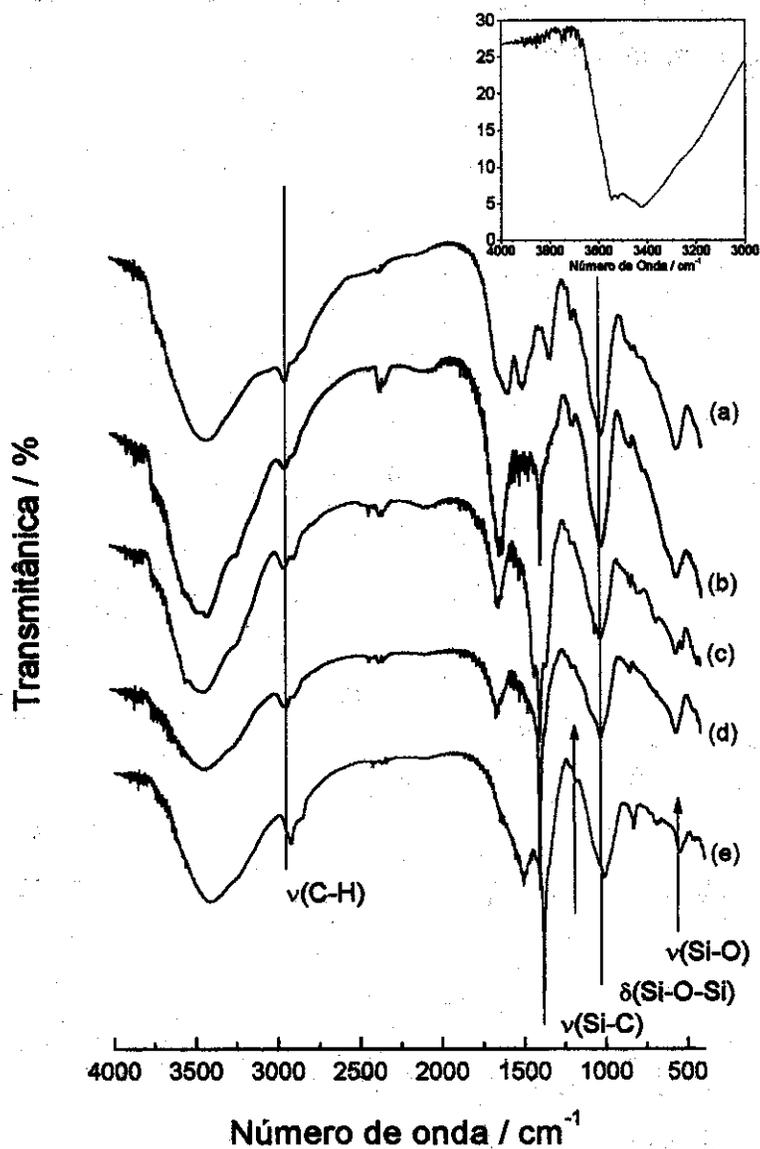


Figura 48 – Espectros na região do infravermelho de a) SILMg₂, b) SILMg₂/Co²⁺, c) SILMg₂/Cu²⁺, d) SILMg₂/Ni²⁺ e e) SILMg₂/Zn²⁺. O figura acima é uma expansão do espectro de SILMg₂/Cu²⁺ na região entre 4000-3000 cm⁻¹.

Considerável separação desta banda é notado em compostos de nitratos. Foram observadas também bandas de combinação de íon nitrato na região 2500 a 1700 cm^{-1} . Estas absorções podem ser os sobretons em 2459 e 2350 cm^{-1} e a banda em 1763 cm^{-1} presentes no espectro de SiLMg1/Cu^{2+} . Para todos os espectros, a banda em 1384 cm^{-1} é devido à presença dos íons nitrato.¹⁵¹

No caso dos filossilicatos com zinco, é observada também uma absorção em 1508 cm^{-1} . Novamente esta banda confirmou a presença de íons de nitrato na esfera de coordenação de complexos de zinco. Todos os espectros mostraram uma banda próxima a 1000 cm^{-1} associados a $[\nu(\text{Si}_2\text{O}_5)]$. As vibrações de M-O foram observadas em 557 e 554 cm^{-1} para Co-O, 552 e 549 cm^{-1} para Ni-O e 540 e 467 cm^{-1} para Zn-O, para SiLMg1/M^{2+} e SiLMg2/M^{2+} , respectivamente.

4.4.1.3 Análise dos produtos da adsorção por termogravimetria

A análise de degradação térmica levou em conta que a simetria da estrutura cristalina de silicatos tem uma grande influência na sua estabilidade térmica.¹⁶⁷ A faixa de temperatura de desidratação para alguns minerais lamelares está relacionada diretamente à simetria da rede cristalina dentro de um determinado arranjo e a simetria das ligações de valência na camada octaédrica. Para os novos materiais obtidos foram observados comportamentos bastante diferentes. A seqüência de perda de massa nos materiais foi $\text{SiLMg1} > \text{SiLMg1/Ni}^{2+} > \text{SiLMg1/Co}^{2+} > \text{SiLMg1/Cu}^{2+} > \text{SiLMg1/Zn}^{2+}$, e representa a ordem inversa de raios iônicos de Ni^{2+} a Zn^{2+} . O híbrido SiLMg1/Cu^{2+} apresentou duas perdas muito definidas: 33,0% entre 483 e 521 K possivelmente associado à saída da parte orgânica e mais 6,0% entre 1113 a 1148 K. Para SiLMg1/Zn^{2+} houve uma perda de massa contínua de 29,0% entre 298 e 597 K. SiLMg1/Ni^{2+} e SiLMg1/Co^{2+} apresentaram decomposição mais complexa com perda total de massa de 47,6% e 45 %, m cinco e seis fases, respectivamente, como mostram as etapas na tabela 11 e figura 49. A outra seqüência de perda de massa observada foi $\text{SiLMg2} >$

SILMg2/Ni²⁺ > SILMg2/Cu²⁺ > SILMg1/Co²⁺ > SILMg1/Zn²⁺ visualizados na tabela 11 e figura 50. Em todos os filossilicatos derivados de SILMg2 as perdas de massas foram diferentes dos derivados de SILMg1.

A curva de SILMg2/Cu²⁺ da figura 49 mostrou três patamares muito definidos, enquanto que em SILMg2/Zn²⁺ foram três perda contínuas num total de 40,9% entre 298 e 1200 K. A matriz SILMg2/Ni²⁺ e o híbrido SILMg2/Co²⁺ apresentaram uma perda de massa contínua entre 298 e 1211 K sendo estes processos de decomposição bem mais complexos que os anteriores.

Os resultados de DTG mostrados na figura 51 mostraram que os filossilicatos com metais absorvidos têm estabilidade térmica menor que as matrizes originais. Enquanto o máximo de curva de DTG estava em 716 e 703 K para SILMg1 e SILMg2, respectivamente, os filossilicatos resultantes mostraram o máximo entre 503 a 553 K. Este fato nega a alegação de que silicatos contendo cátion de mesmo raio iônico como Mg²⁺ e Ni²⁺ apresentam as mesmas estabilidades térmicas.¹⁷⁶

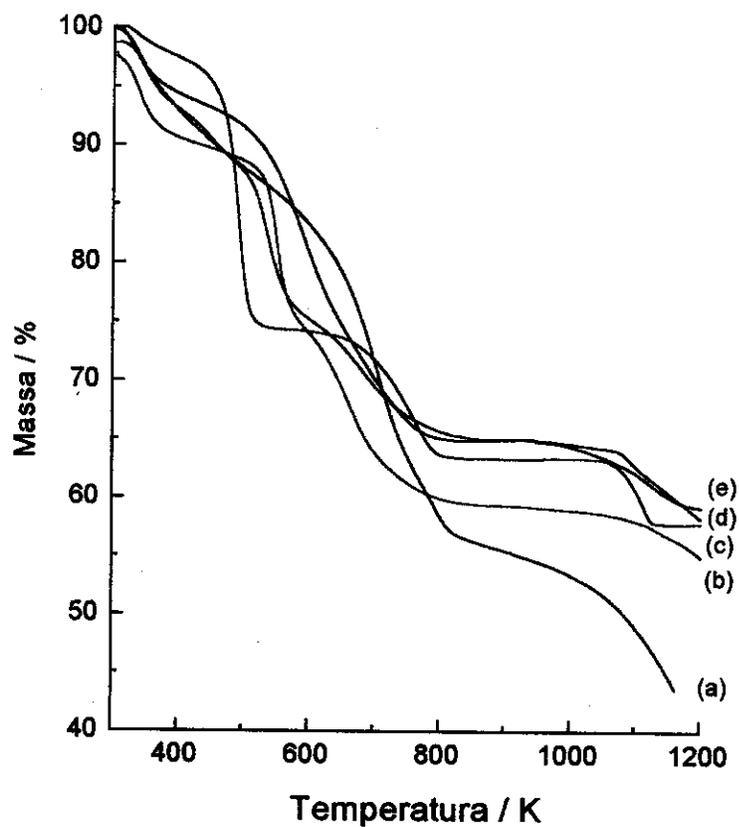


Figura 49 – Curvas termogravimétricas de a) SILMg₂, b) SILMg₂/Ni²⁺ c) SILMg₂/Cu²⁺, d) SILMg₂/Co²⁺ e e) SILMg₂/Zn²⁺.

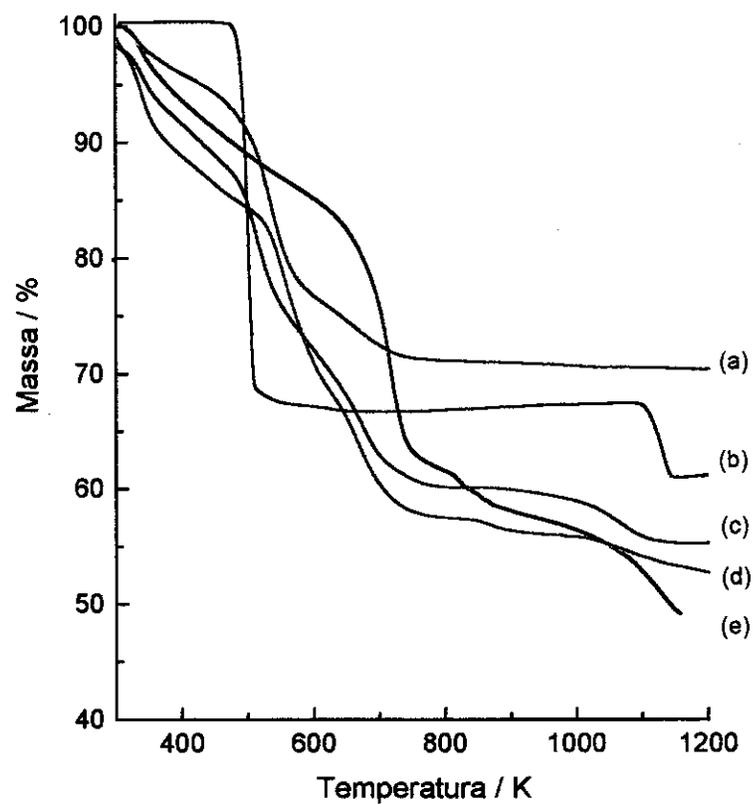
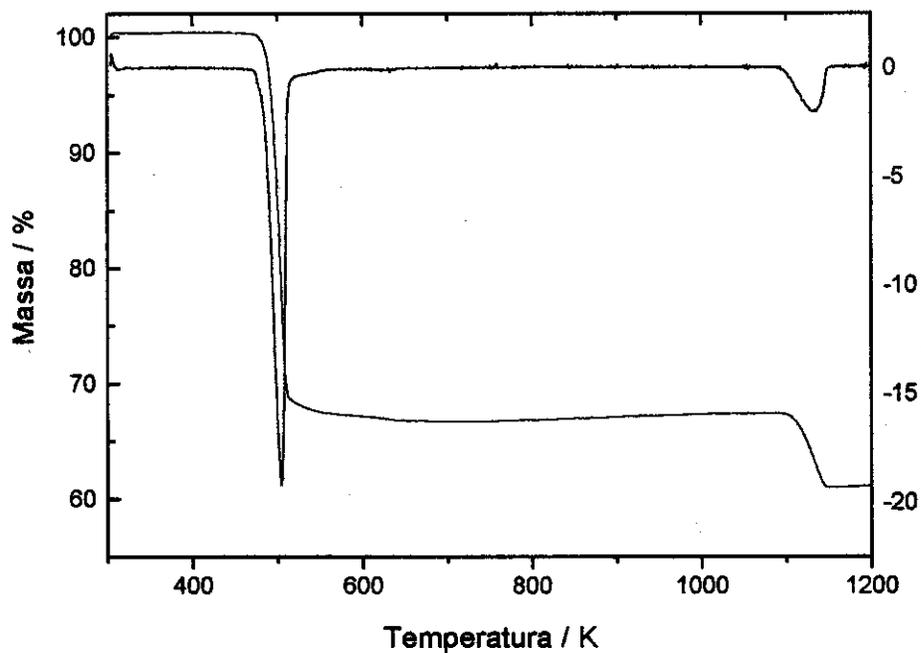


Figura 50 – Curvas termogravimétricas de a) SILMg1/Zn²⁺, b) SILMg1/Cu²⁺, c) SILMg1/Co²⁺, d) SILMg1/Ni²⁺ e e) SILMg1

(a)



(b)

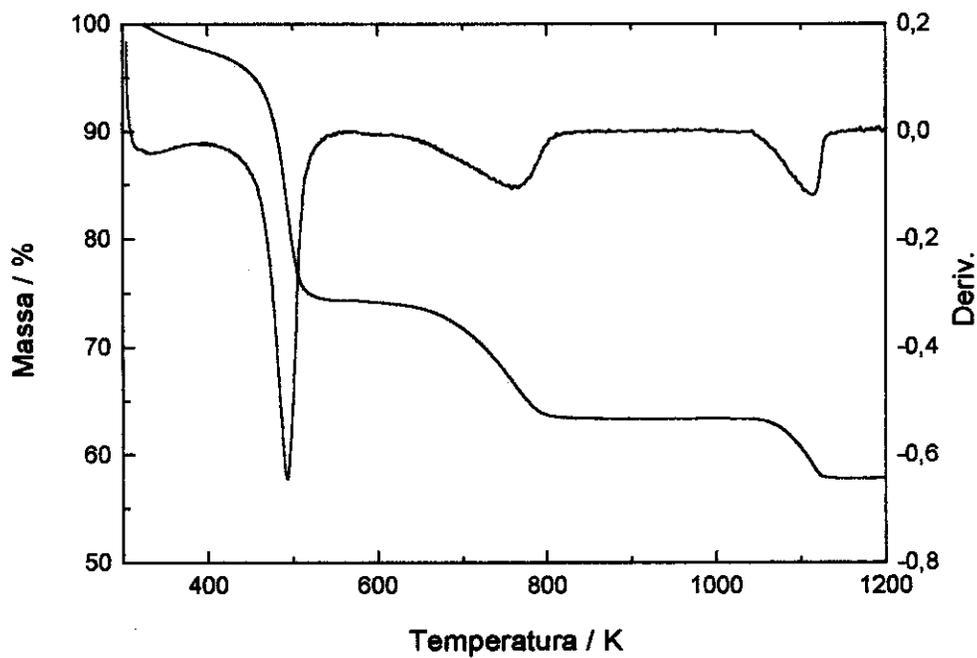


Figura 51 – Curvas termogravimétricas e suas derivadas de (a) SILMg1/Cu²⁺ e (b) SILMg2/Cu²⁺

Tabela 11 - Estudo termogravimétrico de SiLMg1 e dos minerais resultantes após sua interação com os cátions cobre, zinco, níquel e cobalto

Híbrido	Faixa de Temperatura K	Perda de Massa %
SiLMg1	298-559	13,3
	559-799	25,3
	799-938	5,4
	938-1173	6,7
SiLMg1/Cu ²⁺	464-580	33,0
	1092-1154	6,0
SiLMg1/Zn ²⁺	298-407	4,5
	407-623	19,8
	623-797	5,7
SiLMg1/Ni ²⁺	298-418	11,9
	418-490	4,1
	490-626	15,4
	626-816	11,5
	954-995	2,0
SiLMg1/Co ²⁺	995-1203	2,6
	298-397	8,1
	397-585	18,9
	585-806	13,0
	952-1116	5,0

Tabela 12 - Estudo termogravimétrico de SiLMg2 e dos minerais resultantes após sua interação com os cátions cobre, zinco, níquel e cobalto.

Híbrido	Faixa de Temperatura K	Perda de Massa %
SiLMg2	298-521	13,3
	521-873	30,7
	873-1173	12,2
SiLMg2/Cu ²⁺	298- 537	26,4
	623-800	10,7
	1046-1137	5,4
SiLMg2/Zn ²⁺	298-435	6,5
	435-873	28,5
	973-1196	5,90
SiLMg2/Ni ²⁺	298-430	10,0
	430-597	15,7
	597-921	15,3
	1040-1211	4,6
SiLMg2/Co ²⁺	298-402	7,6
	402-483	3,4
	483-602	14,0
	602-902	10,7
	1056-1209	6,4

4.4.1.4 Análise dos produtos da adsorção por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para seguir a morfologia antes e depois do processo de adsorção. As micrografias obtidas mostraram a estrutura de folhas do filossilicatos com cátion adsorvido conforme mostra a figura 52.

A mudança de morfologia das partículas depois de adsorção dos metais também foi observada no qual a presença de estruturas tipicamente lamelares ficam evidenciadas.

As medidas de mapeamento do cobre indicaram que há uma dispersão uniforme em toda a matriz do filossilicato. Esta é uma boa ilustração que a adsorção aconteceu em toda a extensão do material e não apenas na superfície. O espectro de EDS mostrou a presença de picos fortes de Si e de Mg em SiLMgx ($x = 1, 2$) sendo a relação de Si:Mg calculada $1,59 \pm 0,18$ e $1,44 \pm 0,23$, respectivamente. Os espectros para filossilicatos com cátions metálicos mostraram que o magnésio é parcialmente ou quase totalmente substituído, o que confirma os dados de análise elementar.

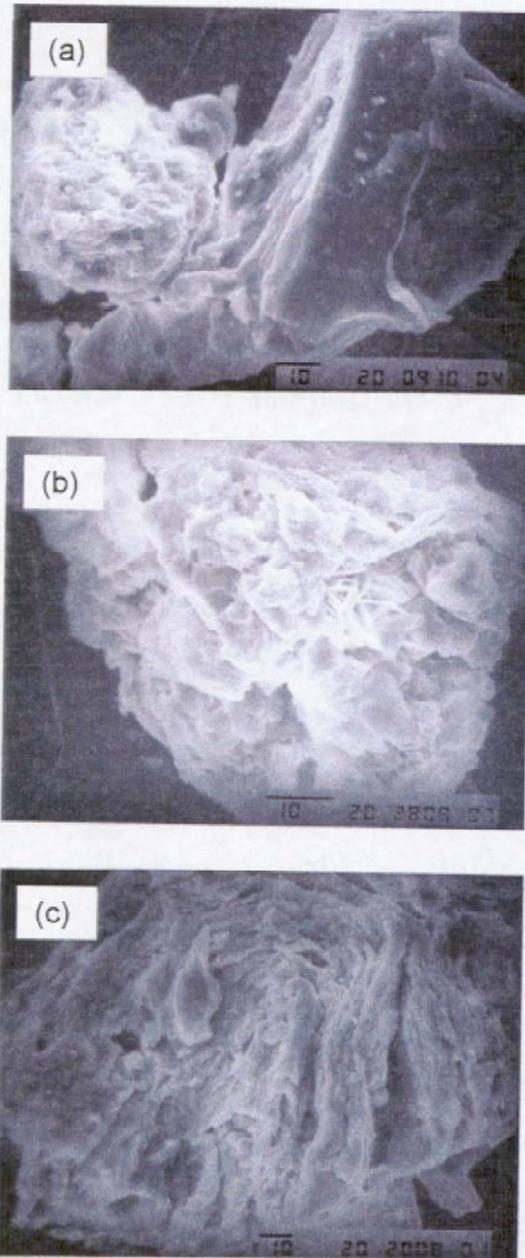


Figura 52 - Micrografias eletrônica de varredura de (a) SILMg1/Ni²⁺, (b) SILMg1/Cu²⁺ e (c) SILMg2/Co²⁺

4.4.1.5 Calorimetria dos processos interativos

Na tentativa de uma melhor compreensão dos processos interativos buscou-se a determinação das propriedades termodinâmicas desses sistemas pelo método da titulação calorimétrica. O processo de interação dos cátions em solução aquosa com os flossilicatos aminados SILMg1 e SILMg2 apresentaram para todos os cátions valores entálpicos exotérmicos, com exceção do cobalto, conforme tabela 13.

Tabela 13 – Dados termoquímicos da interação flossilicatos híbridos SILMg1 e SILMg2 com os nitratos de cobre, zinco, níquel e cobalto em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K.

Híbrido	M ²⁺	$\Delta h_{\text{int}} / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
SILMg1	Cu ²⁺	-66,62±0,37	-8,62±0,56	23,4±0,2	50±3
	Zn ²⁺	-50,28±0,44	-8,20±0,48	24,3±0,3	54±3
	Ni ²⁺	-20,81±0,10	-3,78±0,03	26,8±0,4	77±1
	Co ²⁺	3,60±0,01	8,86±0,81	33,7±0,3	143±4
SILMg2	Cu ²⁺	-35,10±0,04	-8,40±0,50	30,4±0,6	74±3
	Zn ²⁺	-19,04±0,26	-9,29±0,55	30,6±0,5	63±3
	Ni ²⁺	-64,18±0,17	-20,12±0,67	28,2±0,3	27±3
	Co ²⁺	-73,86±0,20	-61,55±0,06	31,5±0,3	-101±1

Isso significa que há interação um favorecimento entálpico na ordem Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺. Os valores de entropia foram todos endotérmicos também com

exceção do cobalto, indicando a existência de reações favorecidas. Para a energia livre foram obtidos resultados todos exotérmicos, seguindo a mesma seqüência dos dados de entalpia. Para as reações com SiLMg2, os valores de entalpia e energia livre foram como em SiLMg1 todos exotérmicos, porém a ordem entálpica foi inversa, ou seja: $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$.

Os valores de ΔG são muito próximos para Cu^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+} , no entanto, foram mais exotérmicos do que os apresentados pelos sistemas com SiLMg1. Isso nos indica que os processos de interação com SiLMg2 são mais espontâneos do que com SiLMg1, cujo fato pode estar relacionado à formação dos complexos bidentados interlamelares na matriz SiLMg2.

Uma interessante correlação foi obtida entre os dados termoquímicos e a reatividade dos cátions metálicos expressa pelo parâmetro de Pearson (δ) que é uma medida do caráter ácido do elemento.^{177,178} Segundo esse princípio quanto menor o valor de δ menos duro é o ácido. Os valores de δ para cobre, zinco, níquel e cobalto são: 0,104; 0,115; 0,126 e 0,130, respectivamente. Isso significa que a dureza do ácido segue a ordem $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Essa é a mesma seqüência apresentada pelas entalpia dos sistemas com SiLMg2 e a ordem inversa dos apresentados para SiLMg1, conforme ilustra a figura 53. Observa-se que cobre e zinco apresentam-se sobre uma mesma reta, enquanto níquel e cobalto encontram-se em posições antagônicas. Isso significa que o tipo de interação que está prevalecendo nos valores de entalpia para o níquel e cobalto em SiLMg2 são distintas de SiLMg1.

É possível que a formação dos complexos interlamelares em SiLMg2/ Ni^{2+} e SiLMg2/ Co^{2+} seja facilitada pelo maior quantidade de centros básicos duros, pois o níquel e cobalto terão maior preferência para interagir com os grupos aminados, sendo esse um processo bastante exotérmico.

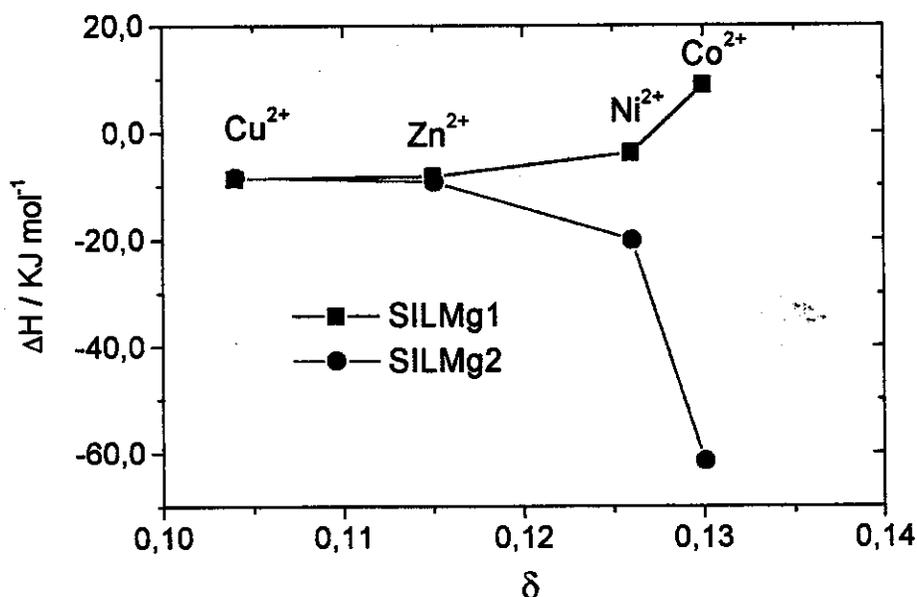


Figura 53 – Gráfico comparativo entre a entalpia e o parâmetro de Pearson de metais em sistemas com SILMg1 e SILMg2

Para o caso do SILMg1, devido à menor quantidade de centro básicos e formação de complexos monodentados, a reação é menos energética do que em SILMg2. Para cobre e zinco os valores englobam dois processos: troca iônica e complexação. Os dois sistemas devem se comportar de maneira muito parecidas uma vez que, a dureza baixa desses cátions favorece pouco a complexação e assim os dois processos podem ser muito próximos. Porém, em SILMg1 se espera que ocorra uma maior contribuição de troca iônica do que em SILMg2, devido à menor quantidade dos centros básicos.

De um modo geral os valores entrópicos são exotérmicos sugerindo um aumento na desordem do sistema final. Esse resultado pode ser justificado pelo aumento de moléculas de água que aparecem como resultado da desidratação do cátion metálico quando da formação do complexo.

4.4.2 Adsorção no flossilicato de magnésio contendo o mercaptopropil

Foi explorada, recentemente a habilidade dos grupos $-SH$ imobilizados em sílica gel para extrair cátions metálicos de soluções aquosas e não-aquosas.^{119,130} Na figura 54, estão mostradas as isotermas de adsorção dos metais em SILMgSH, confirmando a habilidade quelante desse grupo como observado anteriormente.

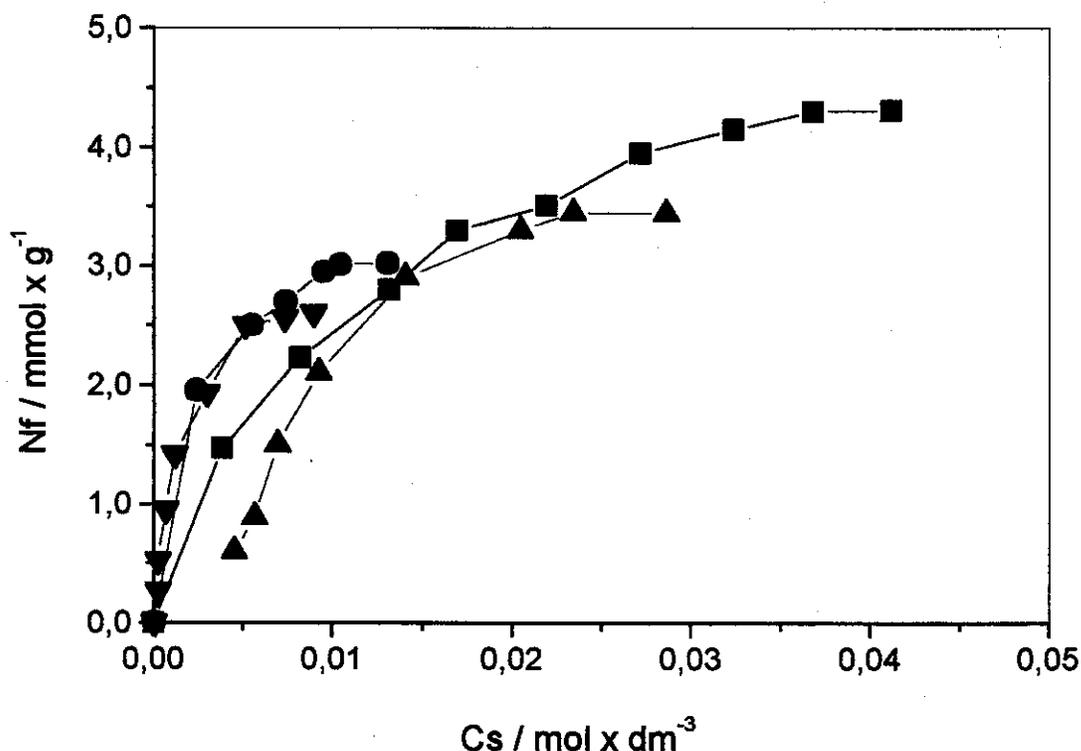


Figura 54 - Isotermas de adsorção de cátions Cu^{2+} —■—, Ni^{2+} —▲—, Co^{2+} —●— e Zn^{2+} —▼— sobre SILMgSH.

A intensidade da interação segue a ordem $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$. Conforme foi discutido, tendo em vista a possibilidade de dois processos de interação distintos, foi feita uma análise detalhada dos materiais obtidos da adsorção dos cátions sobre SILMgSH. Novamente, se observou um

comportamento similar ao apresentado pelos filossilicatos aminados. Na tabela 14 tem-se um resumo quantitativo do teor de magnésio nos produtos das adsorções, cujos resultados confirmam o mesmo processo observado anteriormente. Realmente, os valores são consistentes com uma parcial eliminação dos cátions da matriz precursora.

Tabela 14 – Quantidades de magnésio (NMg), totais (Nf), trocados (Ntro) e adsorvidos (Nads) nos híbridos.

Híbrido	NMg/mmol g ⁻¹	Nf/mmol g ⁻¹	Noct/mmol g ⁻¹	Nads/mmol g ⁻¹
SILMgSH	4,04	-	-	-
SILMgSH/Cu ²⁺	0,11	4,31	3,93	0,38
SILMgSH/Ni ²⁺	1,19	3,44	2,86	0,58
SILMgSH/Co ²⁺	1,36	3,03	2,68	0,35
SILMgSH/Zn ²⁺	1,90	2,60	2,14	0,46

Como discutido anteriormente o modelo sugerido para a interação consiste numa dissolução do filossilicato precursor causando a transferência de cátions de magnésio para solução e mudança da estrutura inorgânica em torno dos cátions metálicos e neste caso, com a simultânea complexação com desses cátions com os grupos mercapto. Como se observou, a sequência a quantidade (Nf) que interagem aumentam na ordem Zn²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺ < Cu²⁺. Esta é a seqüência em ordem oposta do tamanho do cátion expressada pelo volume de hidratação desses íons listados em parênteses em cm³ mol⁻¹: Cu²⁺ (147,8) ≈ Ni²⁺ (147,8) < Co²⁺ (169,6) < Zn²⁺ (178,2).^{177,178}

Essa série de dados reflete diretamente o efeito causado pelo impedimento estérico associado devido o volume de solvatação do cátion. Por outro lado, se observados os valores de cátions que complexam com os grupos tiol foi $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$, que é a mesma detectada para a sílica gel mercaptopropil. Novamente os produtos da adsorção foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e XRD, onde neste caso os dados referentes ao cobre serão apenas superficialmente comentados já que foi anteriormente abordado.

4.4.2.1 Análise dos produtos por espectroscopia na região do infravermelho

Na figura 55 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da matriz precursora e dos materiais obtidos da interação com os cátions.

A característica marcante nesses espectros é a presença da banda relativa à vibração de estiramento assimétrico do grupo C-H e a ausência da banda a 2550 cm^{-1} relativa à vibração de estiramento do grupo S-H, que está de acordo com a complexação desse grupos com cátions metálicos, conforme observado para complexos desses cátions e aminoácidos contendo esse grupo funcional.^{179,180}

Novamente observa-se a banda característica em 1340 cm^{-1} relativa à presença de íons nitrato. Por outro lado, a absorção referente ao grupo Si-O-Si ainda continua presente próximo a 1000 cm^{-1} em todos os espectros. A banda relacionada à vibração $\delta(\text{Si-O})$ foi observada em 510, 540, 530 e 560 cm^{-1} para os híbridos com cobre, zinco, níquel e cobalto, respectivamente. Esses dados suportam a idéia inicial da formação simultânea de uma nova rede inorgânica e complexação.

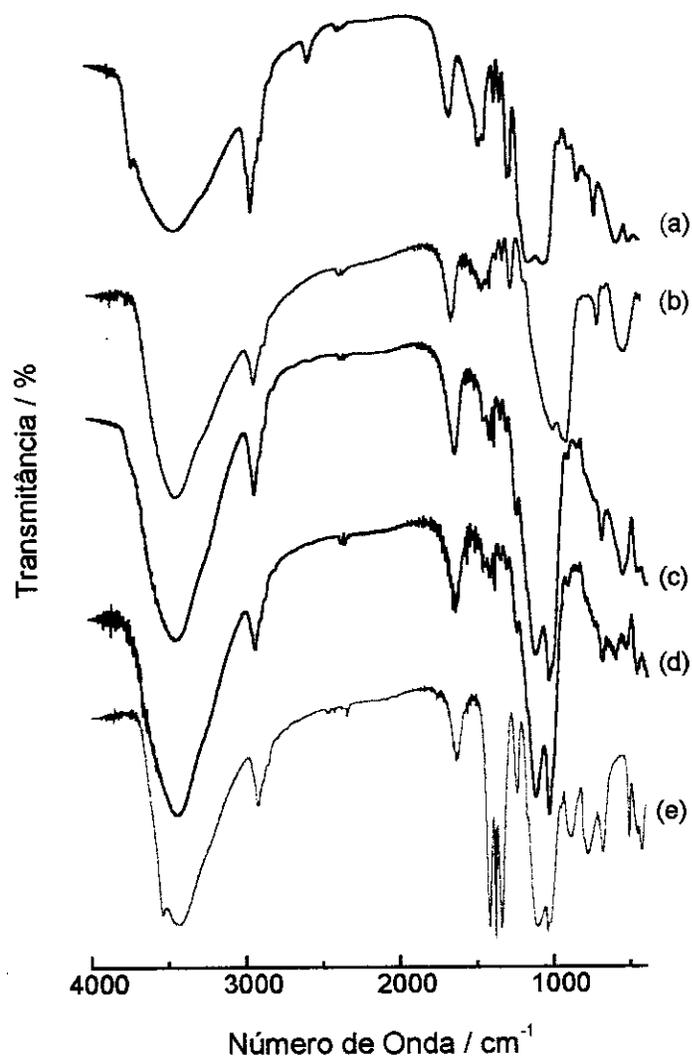


Figura 55 – Espectros na região do infravermelho de (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/Zn²⁺ (c) SILMgSH/Co²⁺ (d) SILMgSH/Ni²⁺ (e) SILMgSH/Cu²⁺

4.4.2.2 Análise dos produtos por DRX

Os dados de difratometria de Raios-X são mostrados na figura 56. Conforme se observa há uma mudança significativa da cristalinidade da matriz com a adsorção. Os dados das matrizes obtidas a partir de níquel e cobalto não foram apresentados porque estes produtos são amorfos. Os valores de distância lamelar sugerem formação de estrutura do tipo 1:1. No caso específico do zinco os dados convergem para um filossilicato do tipo sauconita.¹⁵

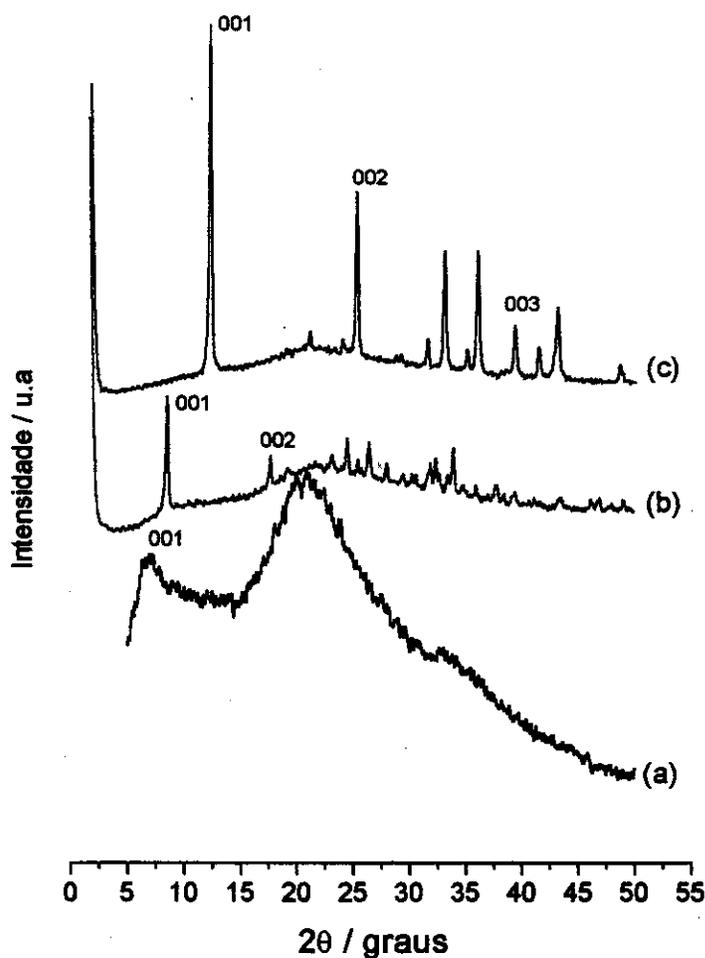


Figura 56 - Difratogramas de Raios-X dos híbridos (a) SILMgSH, (b) SILMgSH/Zn²⁺ e (c) SILMgSH/Cu²⁺

4.4.2.3 Calorimetria dos processos interativos

Um resumo quantitativo da termoquímica dessas interações estão apresentados na tabela 15.

Tabela 15 - Dados termoquímicos da interação de SiLMgSH com os nitratos de cobre, zinco, níquel e cobalto em solução aquosa a $298,15 \pm 0,02$ K.

M^{2+}	$\Delta h_{int} / J g^{-1}$	$\Delta H / kJ mol^{-1}$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$
Cu^{2+}	$-202,84 \pm 3,23$	$-47,06 \pm 1,00$	$24,01 \pm 0,19$	-77 ± 4
Zn^{2+}	$-34,89 \pm 0,48$	$-14,66 \pm 0,52$	$28,94 \pm 0,33$	45 ± 3
Ni^{2+}	$-41,442 \pm 0,32$	$-27,63 \pm 0,50$	$29,65 \pm 0,70$	7 ± 4
Co^{2+}	$-42,30 \pm 0,10$	$-21,92 \pm 0,50$	$34,11 \pm 0,46$	41 ± 3

Conforme se observa todos os processos da adsorção são exotérmicos cujos valores de entalpia diminuem na sequência $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$, que é a mesma observada para os dados de Nf indicados anteriormente. Novamente o cobre apresenta um comportamento diferenciado, tendo um alto valor entálpico associado à formação de uma fase estável. Os valores de energia livre indicam que os processos são favoráveis, seguindo a ordem $Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$. A influência de vários parâmetros que contribuem para os valores obtidos foram investigados. Assim foi observado que a principal contribuição pode ser relacionada aos dados de energia livre de solvatação dos íons metálicos, porque os processos interativos devem envolver a desidratação do cátion. Baseando-se nisso, observou-se uma correlação entre os valores de energia livre obtidos e as energias livres de hidratação desses íons. Esse argumento está suportado pela

consideração de que para o sistema com cobalto, cujo valor de energia livre da interação foi o mais alto $- 34,11 \pm 0,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ e apresenta a mais baixa energia livre de hidratação do íon que é $- 1963 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por outro lado, o valor Por outro lado, o valor obtido para o sistema com cobre está em direção oposta ao do cobalto. O maior valor de energia livre de hidratação do cobre de $- 2016 \text{ kJ mol}^{-1}$ resultou num valor mais baixo de energia de livre para o processo $- 24,11 \pm 0,19 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Com relação aos valores de entropia, com exceção do cobre todos os demais sistemas apresentaram valores exotérmicos, que são consistentes com reações favorecidas. O valor negativo apresentado para o cobre sugere que a presença do cátion causa um ordenamento na estrutura, refletindo no aumento da cristalinidade do sólido final. Esse rearranjo da estrutura deve apresentar uma contribuição entrópica que supera a desordem adicional originada da transferência de moléculas de água para o meio da reação. Os mais altos valores entrópicos foram observados para os outros cátions com volumes de hidratação maiores o que leva a uma maior desorganização do sistema final. Por exemplo, o zinco com um volume de hidratação de $178,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ apresentou o maior valor entrópico de $45 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Uma observação importante é que devido à natureza da reação global envolver na realidade o processo de troca e o da formação do complexo fica muito complicada a interpretação desses resultados, como também inferir qual das contribuições estão sendo mais significativas no valor final dos valores determinados.

5.0 CONCLUSÃO

Os filossilicatos de magnésio e de cobre modificados organicamente foram obtidos por duas rotas distintas partindo-se de uma matriz inorgânica precursora (crisotila) sobre a qual foram imobilizados agentes sililantes nitrogenados ou a partir do processo sol-gel envolvendo reações de copolimerização entre cátions metálicos de magnésio (ou cobre) com alquiltrimetoxissilanos sob catálise básica com hidróxido de sódio. Essas matrizes foram utilizadas na adsorção dos cátions metálicos de cobre, zinco, níquel e cobalto em solução aquosa. De acordo com as caracterizações e as determinações calorimétricas concluiu-se que:

1. A crisotila apresenta-se como um excelente suporte para imobilização de agentes sililantes, com características superiores à sílica gel. Esses agentes modificadores foram ancorados covalentemente na superfície externa da fibra de crisotila, porém a estrutura inorgânica do suporte não foi alterada com as reações.
2. As reações subsequentes com aldeídos contendo átomos doadores de nitrogênio e enxofre se mostrou como uma rota alternativa da incorporação de novos centros básicos, que poderão melhorar as propriedades adsorventes dessas fibras.
3. Os filossilicatos de magnésio modificados com distintos grupos aminados apresentaram espaçamento basal de 1745, 2063 e 2323 pm para as matrizes contendo os grupos $-(CH_2)_3NH_2$, $-(CH_2)_3NH-(CH_2)_2NH_2$ e $-(CH_2)_3NH-(CH_2)_2NH-(CH_2)_2NH_2$, respectivamente. Esses valores foram superiores ao do talco e sugerem a presença dos grupos orgânicos na região interlamelar.
4. Uma possível distribuição alternada ou inclinada no espaço lamelar foi inferida, partindo-se dos dados de distâncias de ligação das moléculas intercaladas. Observou-se que o uso de agentes sililantes contendo cadeias muito longas dificulta a acomodação dos grupos orgânicos na região interlamelar, no entanto, foi obtido um maior grau de polimerização.

5. Observou-se que o uso de agentes sililantes com funcionalidades específicas determinam a cinética das reações de formação assim como o tipo de cátion metálico precursor. Os agentes sililantes contendo grupos hidrofóbicos reagem mais facilmente. Portanto, há um compromisso entre tipo de precursor e a temperatura de síntese nos tempos dessas reações e na natureza dos produtos formados.
6. Os picos lamelares alargados nos DRX são indicativos de estruturas lamelares turbostráticas nos filossilicatos de magnésio modificados e a formação de espécies trioctaédricas ficou evidenciada pela reflexão do plano 060 com distância superior a 155 pm.
7. O filossilicato de magnésio mercaptopropil possui um alto grau de desordem cujo espaçamento basal é de 1300 pm, servindo de precursor para obtenção do filossilicato de cobre modificado de alta cristalinidade.
8. O filossilicato de cobre mercaptopropil, obtido pela rota sol-gel, possui a mesma estrutura cristalina que o sintetizado partindo da matiz modificada de magnésio. Esses materiais possuem espaçamento basal de 690 pm e foram indexados como uma estrutura lamelar do tipo 1:1.
9. A presença de magnésio remanescente na estrutura do filossilicato de cobre obtido pela adsorção determina pequenas diferenças espectroscópicas e térmicas que sugerem a necessidade de uma caracterização mais aprofundada utilizando técnicas mais específicas como EPR, XPS e EXAFS.
10. Os filossilicatos modificados com grupos aminados e mercaptopropil mostraram-se favoráveis para adsorção de cátions metálicos em solução aquosa, sendo a acidez do cátion metálico e a basicidade do grupo orgânico fatores determinantes no processo.
11. Os processo interativos envolvem dois estágios: i) a troca parcial dos cátions de magnésio das posições octaédricas da estrutura inorgânica e reformação do filossilicato em torno do cátion e ii) complexação desses cátions com os grupos orgânicos formando complexos interlamelares.

12. Os cátions de cobre e zinco reagem com os filossilicatos aminados por reações de troca e formação de complexos, enquanto que os cátions de cobalto e níquel formam complexos de intercalação.
13. Com a matriz contendo o grupo mercaptopropil o processo interativo envolve tanto processos de troca como complexação com todos os cátions estudados.
14. Esses processos constituem uma rota alternativa para obtenção de silicatos modificados contendo elementos como cobre, zinco e cobalto. Filossilicatos de níquel naturais são mais comuns, mas mesmo assim estes normalmente vem acompanhados de outros cátions contaminantes como ferro, por exemplo.
15. A maior importância desses processos de síntese é a obtenção dos filossilicatos modificados à baixas temperaturas e não envolvendo longos tempos de cristalização dos produtos.
16. O conjunto de dados termoquímicos indicam que quase todos os processos interativos são favoráveis entálpica e entropicamente, sendo refletido em valores exotérmicos de energia livre de Gibbs.
17. Uma correlação entre acidez dos cátions expressa pelo parâmetro de Pearson e a entalpia dos processos interativos foi observada para os filossilicatos de magnésio modificados com grupos aminados. Os dados indicaram que as reações podem ser identificadas como interações do tipo ácido-base, no entanto, dependendo da natureza do cátion e do número de centros básicos, outras reações podem estar prevalecendo sobre os valores obtidos.
18. Para a matriz contendo o grupo etilenodiamino, a interação ácido-base é a principal contribuição energética, enquanto que para o filossilicato contendo aminopropil intercalado, esse não é o efeito principal que rege o processo total.
19. A matriz com mercaptopropil apresentou dados energéticos que são o somatório de contribuições entálpicas de reações de troca e de complexação, sendo portanto difíceis de serem separados quantitativamente. No entanto, essas reações são favoráveis energeticamente.
20. O comportamento diferenciado para o cobre na matriz contendo o grupo mercaptopropil é evidenciado, pelo alto valor entálpico.

-
21. A entalpia de desolvatação dos cátions metálicos parece ser o efeito preponderante na energética dos processos interativos com o filossilicato de magnésio mercaptopropil.
 22. A interpretação dos dados calorimétricos ficou limitada à complexidade dos processos monitorados, no entanto, a técnica de titulação calorimétrica se mostrou como uma ferramenta útil para caracterização desses sistemas.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D.E. Leyden and W.T. Collins, *Silylated Surfaces*, Gordon Breach Science: New York, 1980.
2. D.E. Leyden and H.G. Luttrell, *Anal. Chem.*, 47, 1612, 1975.
3. T.J. Pinnavaia, *Science*, 220, 365, 1983.
4. Y. Fukushima, M. Tami, *Chem. Commun.*, 24, 1995.
5. Y. Fukushima, M. Tami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 3667, 1996.
6. S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.*, 9, 1071, 1997
7. L. Ukrainczyk, *J. Phys. Chem. B*, 101, 531, 1997.
8. Y-S Hong and S-J Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 18, 2, 1997.
9. W. Whilton, S.L. Burkett, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 8, 1927, 1998.
10. M.G. Fonseca, C.R. Silva, C. Airoidi, *Langmuir*, 15, 5048, 1999.
11. M. G. Fonseca, C.R. Silva, J. Barone, C. and Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 3, 789, 2000.
12. M.G. Fonseca and C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 10, 1457, 2000.
13. P.S. Souza, *Tecnologia das Argilas, Vol. 1 – Fundamentos*, Ed. da USP – Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.
14. S.B.C. Pergher, A. Corma e V. Fornés, *Quím. Nova*, 22, 693, 1999.
15. G.W. Brindely and G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, 1th ed., Mineralogical Society, London, 1980.
16. B. Velde, *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall, Londres, 1992.
17. A.C.D. Newman, *Chemistry of Clays and Clays Minerals*, Longman Scientific Technical, London, 1987.
18. C.F. Gomes, *Argilas: O que são e para que servem?*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.

19. U. Johansson, A. Holmgren, W. Forsling and R.L. Forst. *Clays Min.*, 34, 239, 1999.
20. H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer and H. Hoffmann, *Langmuir*, 15, 1899, 1999.
21. F. Tian, X. Xiao and M.M.T. Toy, *Langmuir*, 15, 244, 1999.
22. C.R. Silva, I.C.S.F. Jardim, C. Airoidi, *J. High Res. Chromatogr.*, 22, 103, 1999.
23. M.G. Fonseca and C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 9, 1375, 1999.
24. M.G. Fonseca and C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, aceito para publicação.
25. R. Schöllhorn, *Chem. Mater.*, 8, 1747, 1996.
26. K. Ohtsuka, *Chem. Mater.*, 9, 2039, 1997.
27. A. Clearfield, *Chem. Mater.*, 10, 2801, 1998.
28. J. Wang, J. Merino, P. Aranda, J-C. Galván and E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.*, 9, 161, 1999.
29. K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral.*, 62, 763, 1977.
30. G. Lagaly, *Angew. Chim. Int. Ed. Engl.*, 15, 875, 1976.
31. J. Chaussidon and R. Calvet, *J. Phys. Chem.*, 69, 2265, 1965.
32. J.R. Sohn and S. Lee, *Langmuir*, 16, 5024, 2000.
33. S. Chattopadhyay and S.J. Traina, *Langmuir*, 15, 1634, 1999.
34. T. Yanagisawa, T. Shimizu, T. Kurosa, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 988, 1990.
35. A. Vahedi-Faridi and S. Guggenheim, *Clays Clay Miner.*, 45, 859, 1997.
36. M.C.J. Haro, A. Ruiz-Conde and J.L. Pérez-Rodríguez, *Clays Clay Miner.*, 46, 687, 1998.
37. A. Corma, *Chem. Rev.*, 95, 559, 1995.
38. C-L. Lin and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 3, 213, 1991.
39. Z.Q. Deng, J.F. Lambert and J.J. Fripiat, *Chem. Mater.*, 1, 375, 1989.
40. M.A. Martinez-Lorenti, P. Battioni, W. Kleemiss, J.F. Bartoli and D. Mansuy, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 113, 346, 1996.
41. T.J. Pinnavaia, R. Raythatha, J.G-S. Lee, L.J. Halloran and J.F. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 6891, 1979.

42. E.P. Giannelis, E.G. Rightor and T.J. Pinnavaia, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110, 3880, 1988.
43. H. Usami, T. Nakamura, T. Makino, H. Fujimatsu and S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 83, 1998.
44. S. O'Brien, J.M. Keates, S. Barlow, M.J. Druwitt, B.R. Payne and D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 10, 4088, 1998.
45. S.M. Thomas, J.A. Bertrand, M.L. Occelli, J.M. Stencel and S.A.C. Gould, *Chem. Mater.*, 11, 1153, 1999.
46. S. Thomas, J.A. Bertand, M.L. Occelli, *Chem. Mater.*, 11, 184, 1999.
47. O-Y. Kwon, H-S. Shin and S-W. Choi, *Chem. Mater.*, 12, 1273, 2000.
48. Y. Sugahara, T. Sugiyama, K. Kuroda and C. Kato, *Clays Clay Miner.*, 36, 343, 1988.
49. Y. Komori, Y. Sugihana and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 11, 3, 1999.
50. H. Shi, T. Lan and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 8, 1584, 1996.
51. M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Spamacci and F. Sandnolini, *J. Mater. Sci.*, 33, 2883, 1998.
52. Z. Wang and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 10, 1820, 1998.
53. H. Matsuyama and J.F. Young, *Chem. Mater.*, 11, 16, 1999.
54. K.G. Fiounaris, M.A. Karakassides and P. Petridis, *Chem. Mater.*, 11, 2372, 1999.
55. S.D. Burnside, H-C. Wang and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 11, 1055, 1999.
56. R.M. Barrer and D.M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1290, 1995.
57. M. Ogawa, M. Tsujimura and K. Kuroda, *Langmuir*, 16, 4055, 2000.
58. K. Ohtsuka, *Chem. Mater.*, 9, 2039, 1997.
59. B. Boury, R.J.P. Corriu and V.L. Strat, *Chem. Mater.*, 11, 2796, 1999.
60. F.J. Luna e U. Schuchardt, *Quím. Nova*, 22, 104, 1999.
61. J.J. Tunney and C. Detellier, *Chem. Mater.* 8, 927, 1996.
62. X. Xie and S. Hayashi, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 5949, 1999.
63. X. Xie and S. Hayashi, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 5956, 1999.

64. J.J. Tunney and C. Detellier, *J. Mater. Chem.*, 6, 1679, 1996.
65. J.J. Tunney and C. Detellier, *Chem. Mater.*, 5, 747, 1993.
66. S. Hayashi, *Clays Clay Miner.*, 45, 724, 1997.
67. E. Ruiz-Hitzky, J.M. Rojo and G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.*, 263, 1025, 1985.
68. E. Ruiz-Hitzky and J.M. Rojo, *Nature*, 287, 1980.
69. S.T. Wong and S. Cheng, *Chem. Mater.*, 5, 770, 1993.
70. M. Ogawa, M. Miyoshi and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 10, 3787, 1998.
71. K. Mukkanti, Y.W.S. Rao and Choudary, *Tetrahedron Lett.*, 30, 251, 1989.
72. L.M. Johnson and T.J. Pinnavaia em D.E. Leyden and W.T. Collins (eds), *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*, Vol. 3, Gordon and Brech Science Publishers, 583, 1986.
73. J. Wen and G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, 8, 1667, 1996.
74. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
75. I. Gill and A. Ballesteros, *J. Amer. Chem. Soc.*, 120, 8587, 1998.
76. C.G. Guizard, A.C. Julbe and A. Agral, *J. Mater. Chem.*, 9, 55, 1999.
77. C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 9, 35, 1999.
78. C.R. Silva and C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 381, 1997.
79. R.S. Hiratsuka, C.V. Santilli and S.H. Pulcinelli, *Quím. Nova*, 20, 191, 1997.
80. I. De Vynck, *Silicates Industriels*, 3, 51, 1980.
81. H. Suquet, *Clays Clay Miner.*, 37, 439, 1989.
82. C. Jolicoeur em D.E. Leyden and W.T. Collins (eds), *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*, Gordon and Brech Science Publishers, 583, 1986.
83. B. Fubini and L. Mollo, *Langmuir*, 13, 919, 1997.
84. L. Bonneau, H. Suquet and H. Pezerat, *Environ. Res.*, 41, 251, 1986.

85. Krorami, A. Lemineux and D. Nadeau, *Can. J. Chem.*, **65**, 2268, **1987**.
86. P.A. Berghmans, I.J. Muir and F.C. Adams, *Surf. Interface Anal.*, **16**, 575, **1990**.
87. D. Cozak, C. Barbeau, F. Gauvin, J.P. Barry, C. DeBlois, R. DeWolf and F. Kimmerle, *Can. J. Chem.*, **61**, 2753, **1983**.
88. F.T. Awadalla and F.J. Habashi, *Mater. Sci.*, **25**, 87, **1990**.
89. J. Fournier, B. Fubini, V. Bolis and H. Pezerat, *Can. J. Chem.*, **67**, 289, **1989**.
90. F. Habashi, F.T. Awadalla and M. Pagé, *Chim. Bull.*, **84**, 945, **1991**.
91. J.A. Bennett, E.A. Schweikert, D. Poisson and C. Joliceur, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 651, **1990**.
92. A.E.M. Sorriha, M. Marques, I. Joekes, P.J.S. Moran and J.A. Rodrigues, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2**, 191, **1992**.
93. G. Vautier and I. Joekes, *Powder Technol.*, **94**, 73, **1997**.
94. S. Suzuki and Y. Ono, *Appl. Catal.*, **10**, 361, **1984**.
95. E. Suzuki, S. Idemura and Y. Ono, *Chem. Lett.*, 1843, **1987**.
96. J.A.R. Rodrigues, A.P. Oliveira, P.J.S. Moran, *Synthetic Commun.*, **29**, 2169, **1999**.
97. C. Lima, P.L.F. Silva, M.G. Nascimento and M.C. Resende, *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 173, **1996**.
98. P.J.S. Moran, J.A.R. Rodrigues, I. Joekes, E.C.S. Brenelli and R.A. Leite, *Biocatalysis*, **9**, 321, **1994**.
99. R.L.V. Mao, P. Kipkemboi and P. Lévesque, *Zeolites*, **9**, 405, **1989**.
100. M. Jaroniec and R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid*, Elsevier, New York, **1988**.
101. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, **1990**.
102. J. Bors, S. Dultz and B. Riebe, *Appl. Clay Sci.* **16**, 1, **2000**.

103. W.J. Paulus, S. Komarneni and R. Roy, *Nature*, 357, 571, 1992.
104. D.A. Laird and C. Shang, *Clays Clay Miner.*, 45, 681, 1997.
105. M. Auboiroux, F. Melou, F. Bergaya and J.C. Touray, *Clays Clay Miner.*, 46, 546, 1998.
106. J. Bors, S. Dultz and B. Riebe, *Appl. Clay Sci.*, 16, 1, 2000.
107. P. Silverter and A. Clearfield, *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1605, 1998.
108. M. Stöcker, K-J Jens, T. Teis and Grepstad, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84, 1863, 1988.
109. K. Kalcher, I. Grabec, G. Raber, X. Cai, G. Tavcar and B. Ogorevc, *J. Electroanal. Chem.*, 386, 149, 1995.
110. I.G. Svegl, M. Kolar, B. Pihlar, B. Ogorevc, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, 358, 1998.
111. S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, *J. Mater. Chem.*, 8, 6, 1998.
112. S. Komarneni and T. Kodama, *J. Mater. Chem.*, 9, 533, 1999.
113. M.C. Shinzato, R. Hypolito e E.J.V. Valarely, *Anais ABQ*, 71, 399, 1999.
114. P.O. Pastor, E. Rodriguez-Castellón and A.R. Garcia, *Clays Clay Miner.*, 36, 68, 1988.
115. D. Jones, J. Rozière and P. Olivera-Pastor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 3077, 1991.
116. P. Tien and L-K. Chau, *Chem. Mater.*, 11, 2141, 1999.
117. A. Gambero, L.T. Kubota, Y. Gushikem, C. Airoidi, J.M. Granjeiro, E.M. Taga and E.F.C. Alcântara, *J. Colloid Interface Sci.*, 185, 313, 1997.
118. C. Airoidi and M. R. M. C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4, 1474, 1994.
119. A. R. Cestari and C. Airoidi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 6, 3, 1995.

120. A.R. Cestari and C. Airoidi, *Langmuir*, 13, 2681, 1997.
121. A.R. Cestari and C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 338, 1997.
122. C. Airoidi and E. F. C. Alcântara, *J. Chem. Thermodynamics.*, 27, 623, 1995.
123. C. Airoidi and E. F. C. Alcântara, *Thermochim. Acta*, 259, 95, 1995.
124. O.A.C. Monteiro Jr. and C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 212, 212, 1999.
125. T.P. Lishko, L.V. Glushchenko, Y.V. Kholin, Z.N. Zaitev, A. Bugaevskii and N. D. Donskaya, *Russ. J. Phy. Chem.*, 65, 1584, 1991.
126. C.A. Rodrigues, M.C.M. Laranjeira and V.T. Fávere, *Polymer*, 39, 5121, 1998.
127. M. Solache-Ríos, I. García, F.M. Ramírez, P. Boch and S. Bulbulian, *Langmuir*, 14, 6539, 1998.
128. M. G. Fonseca and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 1, 6258, 2000.
129. L.N.H. Arakaki and C. Airoidi, *Polyhedron*, 19, 367, 2000.
130. L.N.H. Arakaki, L.N. Magalhaes and C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000.
131. S. Roca and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 259, 95, 1995.
132. S. Roca and C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2517, 1995.
133. S. Roca and C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 6, 1963, 1996.
134. L.M. Nunes and C. Airoidi, *Chem. Mater.*, 11, 2069, 1999.
135. L.M. Nunes, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 297, 1999.
136. M.G. Fonseca and C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3687, 1999.
137. E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, J.A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 247, 1999.
138. A.G.S. Prado and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 332, 71, 1999.
139. B. Nieves, S. Feijoó, J.A. Simoni, A.G.S. Prado, F.D. Barboza and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328, 99, 1999.

140. A.P. Chagas, *Termodinâmica Química*, Ed. da Unicamp, Campinas, 1999.
141. C. Joliceur and D. Duchesne, *Can. J. Chem.*, 9,1521, 1981.
142. C.J. Martin, *Min. Mag.*, 41,453, 1977.
143. J. Khorami, D. Choquette, F. M. Kimmerle and P. K. Gallagher, *Thermochim. Acta*, 76, 87, 1984
144. K. J. D. MacKenzie and R. H. Meinhold, *Am. Mineral.*, 79, 43, 1994.
145. B. L. Sherriff, H. D. Grundy and J. S. Hartman, *Eur. J. Mineral.*, 3, 751, 1991.
146. S. Yariv and L. Heller-Kallai, *Clays Clay Miner.*, 23, 145, 1975.
147. C. Jolicoeur, P. Roberge and J-L. Fortier, *Can. J. Chem.*, 59, 1140, 1981.
148. D. Balduci and F. Valerio, *Intern. J. Environm. Anal. Chem.*, 27, 315, 1986.
149. A.K. Datta, *J. Mat. Sci. Lett.*, 10, 870, 1991.
150. A. Granham, J. Higinbotham, D. Allan, K. Donaldson, P.H. Beswick, *Occup. Environm. Med.*, 56, 606, 1999.
151. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.
152. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., 2nd edn., New York, 1991.
153. D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, 2nd edn., New York, 1996.
154. JCPDS cartão número 13-0558.
155. D.W. Sinford and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3767, 1983.
156. J.J. Jang, I. M. El-Nahhal and G. E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids*, 204, 205, 1996.

157. J. J. Jang, I. M. El-Nahhal, I. E. Chuang and G. E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids*, 209, 19, **1997**.
158. D.W. Sinford and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3767, **1983**.
159. J. Sanz and J.M. Serratos, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4790, **1984**.
160. C.A. Fyfe, Y. Zhang, P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3252, **1992**.
161. S. Nakata, Y. Tanaka, S. Asaoka and M. Nakamura, *J. Mol. Structr.*, 441, 267, **1998**.
162. K. Albert, B. Pfeiderer, E. Bayer, em: D.E. Leyden and W.T. Collins (eds), *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*, Gordon and Breach Science, New York, 233, **1988**.
163. K. Albert, B. Pfeiderer and E. Bayer, em: D.E. Leyden and W.T. Collins (eds), *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*, Gordon and Breach Science, New York, 287, **1988**.
164. S. Prabakan, K.J. Rao and C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 18, 176, **1991**.
165. A. Decarreau, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1537, **1985**.
166. C. Mosser, M. Mestdagh, A. Decarreau and A. Herbillon, *Clay Miner.*, 25, 271, **1990**.
167. A. Decarreau, O. Grauby and S. Petit. *Appl. Clays Sci.* 7, 147, **1992**.
168. C. Mosser, *Clays Clay Miner.*, 5,593, **1992**.
169. I.Taylor, A.G. Howard, *Anal. Chim. Acta*, 271, 77, **1993**.
170. R.F. Farias and C. Airoidi, *J. Solid. State Chem.*, 149, 113, **2000**.
171. G.A. Krestov, *Thermodynamics of Solvation: Solution and Dissolution; Ions and Solvents; Structure and Energetics*, Ellis Horwood, 1ª ed., Londres, **1991**.
172. J. Xiao and G. Villemure, *Clays Clay Miner.*, 48, 2, **1998**.

173. V.V. Farmer, *Spectrochim. Acta*, 20, 1149, 1964.
174. R.W.T. Wilkins and J. Ito, *Amer. Min.*, 1649, 52, 1967.
175. Y. Huang, Z. Jiang and W. Schwieger, *Chem. Mater.*, 11, 1210, 1999.
176. M. Wesolowski, *Thermochim. Acta*, 78, 385, 1984.
177. Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Wiley, London, 1985.
178. A. Bem-Naim, *Solvation Thermodynamics*, Plenum Press, New York, 1987.
179. H. Shundo and T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 9, 1965.
180. R.J. Galle and C. A. Winkler, *Inorg. Chim. Acta*, 21, 1976.