



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS DE
VERMICULITA E AMINAS ALIFÁTICAS
CÍCLICAS E ACÍCLICAS - ADSORÇÃO E
CALORIMETRIA**

RAMON KENNED DE SOUSA ALMEIDA

João Pessoa - PB – Brasil

Julho/2008



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS DE VERMICULITA E AMINAS ALIFÁTICAS CÍCLICAS E ACÍCLICAS - ADSORÇÃO E CALORIMETRIA

RAMON KENNED DE SOUSA ALMEIDA*

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Maria Gardênnia da Fonseca
*Bolsista CNPq

João Pessoa – PB – Brasil

Julho/2008

A447h Almeida, Ramon Kenned de Sousa.

Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – adsorção e calorimetria / Ramon Kenned de Sousa Almeida. – João Pessoa, 2008.

87p.:il.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca

Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN

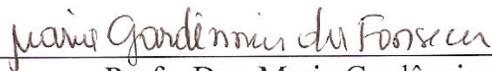
1. Química Inorgânica. 2. Vermiculita. 3. Materiais Híbridos. 4. Aminas Alifáticas. 5. Calorimetria.

UFPB/BC

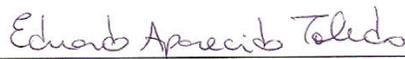
CDU: 546(043)

Híbridos Inorgânico-Orgânicos de Vermiculita e Aminas Alifáticas Cíclicas e Acíclicas - Adsorção e Calorimetria.

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Eduardo Aparecido Toledo
Examinador



Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos
Examinadora

*“Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis.”*

Bertolt Brecht

A Deus por permitir a minha existência...

...às pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, **Raimundo Natércio**
e **Francisca Neide**, a quem tanto amo, por todo apoio, compreensão e
esforço que têm feito durante toda a minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

- ✚ *A meus avós, Sebastião e Severina, por terem me acolhido há dez anos atrás, pelo apoio, incentivo, esforço e compreensão, meu eterno agradecimento.*
- ✚ *À Profª. Drª. Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação desde a iniciação científica, por sua confiança, amizade, paciência e incentivo. Agradeço ainda por acreditar na minha capacidade em desenvolver este trabalho, pelas sugestões e críticas, meu muito obrigado.*
- ✚ *Aos professores Drª. Luiza Nobuko Hirota Arakaki e Dr. José Geraldo de Paiva Espínola pelas sugestões, colaborações e esclarecimentos de dúvidas, meu grande respeito.*
- ✚ *Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, pela oportunidade e apoio.*
- ✚ *A todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos transmitidos.*
- ✚ *À família LCCQS, Albaneide, Aline, Ana Paula, André, Ane, Camila, Dariston, Edson, Evandro, Evelyne, Fernanda, Franklin, Handerson, Hariane, Hugo, humderberg, Israel, Jackeline, Josiane, Márcia, Michelle, Mirela, Oberto, Ulysses, Vaeudo e Vera.*
- ✚ *A Saloana pelo carinho e parceria em alguns trabalhos.*
- ✚ *A Edson Filho e Kaline pelo encaminhamento de minhas amostras para análises.*

- ✚ *Ao Instituto de Química da Unicamp, na pessoa do Prof. Dr. Cláudio Airoidi, que disponibilizou o LATEMAT durante minha estada naquela instituição e pelo aceite como meu orientador do doutorado.*

- ✚ *A Edson Filho por todo apoio, paciência, incentivo e colaboração durante minha estada em Campinas.*

- ✚ *À equipe de estudos e de diversões, Alberto, Cleodoaldo, Gabriel, Nataly, Renata e Vaeudo.*

- ✚ *Aos primos-irmãos, Janderson e Jeimysson por todos os momentos vividos juntos.*

- ✚ *Ao CNPq pelo incentivo financeiro concedido.*

- ✚ *De um modo geral todos aqueles que contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.*

RESUMO

Título: Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas - Adsorção e calorimetria

Autor: Ramon Kenned de Sousa Almeida

Orientadora: Prof.^a Dr^a Maria Gardênia da Fonseca

As aminas alifáticas acíclicas de fórmula geral $H_3C(CH_2)_nNH_2$ ($n = 1, 3, 5$) e as cíclicas piperazina e piperidina reagiram com o argilomineral lamelar vermiculita na interface sólido/líquido. As isotermas de interação foram obtidas pelo método de batelada cujos dados foram ajustados ao modelo modificado de Langmuir. Os sólidos obtidos foram caracterizados por análise elementar CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de Raios-X e titulação calorimétrica. As quantidades máximas de aminas intercaladas foram 0,62; 0,46 e 0,38 mmol g⁻¹ seguindo a ordem etil- > butil- > hexilaminas, cujos valores correlacionaram-se exponencialmente com o pKa das aminas. A interação com as aminas cíclicas resultou 0,61 e 0,52 mmol g⁻¹ para piperidina e piperazina, respectivamente. Os dados de espectroscopia na região do infravermelho mostraram clara evidência da inserção de moléculas orgânicas devido ao surgimento de bandas de estiramento CH e deformação do NH_3^+ . Os resultados de DRX indicaram variação na distância interlamelar que foi relacionada linearmente com o comprimento das cadeias da aquilmonoaminas (L). Os sólidos resultantes da interação com piperidina e piperazina foram aplicados como adsorventes para íons de cobre, cobalto, níquel e chumbo em diferentes pH, cujas eficiências foram mais pronunciada em pH alcalino e o desempenho superior à vermiculita pura. As reações das aminas monoalquilaminas acíclicas e vermiculita foram monitoradas por titulação calorimétrica em um sistema microcalorimétrico isotérmico diferencial LKB 2277 obtendo-se dados termodinâmicos favoráveis, como entalpia exotérmica, energia livre de Gibbs negativa e entropia positiva.

Palavras chave: vermiculita, materiais híbridos, aminas alifáticas, calorimetria.

ABSTRACT

Title: Inorganic-organic hybrids between vermiculite and aliphatic cyclic and acyclic amine – Adsorption and calorimetry

Author: Ramon Kenned de Sousa Almeida

Adviser: Prof.^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Polar n-alkylmonoamines of general formula $H_3C(CH_2)_nNH_2$ ($n = 1, 3, 5$) and aliphatic cyclic amines piperazine and piperidine interacted with layered silicate vermiculite at the solid/liquid interface. The interaction isotherms were obtained by batch method and the results were adjusted to Langmuir modified model. The obtained solids were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and calorimetric titration. The maximum amount of amine intercalated (N_f) inside the interlamellar space were 0.62, 0.46, and 0.38 $mmol\ g^{-1}$, leading to the following intercalation order: ethyl- > butyl- > hexylamines, whose values correlated exponentially with the pK_a of the amines. The interaction of cyclic amines resulted in 0.61 and 0.52 $mmol\ g^{-1}$ for piperidine and piperazine, respectively. Infrared spectra showed clear evidence of molecules insertion due to the appearance of CH stretching and NH_3^+ deformation bands. XRD patterns suggested a variation in interlamellar distance, whose values correlated with the alkylmonoamine length (L). The solids obtained after the interaction with piperidine and piperazine were applied as adsorbent for divalent lead, nickel, copper and cobalt cations, at different pH values, with a higher adsorption efficiency at basic pH value than the precursor native vermiculite. The reactions between the acyclic n-alkylmonoamines and vermiculite were monitored by calorimetric titration in a isothermic differential microcalorimetric system LKB 2277 giving favorable thermodynamic data, such as exothermic enthalpy, negative free Gibbs energy and positive entropic data.

Keywords: vermiculite, hybrid material, aliphatic amine, calorimetry.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	02
1.1 Objetivos.....	03
1.2 Revisão da Literatura.....	04
1.2.1 Silício, Sílica e Silicatos.....	04
1.2.2 Argilominerais.....	06
1.2.2.1 Vermiculita.....	08
1.3 Modificação de Argilominerais.....	10
1.3.1 Modificação com Espécies de Diversas Funcionalidades.....	10
1.3.2 Interações Organo-argilominerais.....	12
1.3.2.1 Interações com Cátions Orgânicos.....	13
1.3.2.2 Interações com Moléculas Orgânicas Neutras..	16
1.4 Argilominerais com Adsorventes para poluentes.....	19
1.5 Calorimetria.....	21
2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	23
2.1 Reagentes.....	23
2.2 Purificação da Vermiculita.....	24
2.2.1 Eliminação de Matéria Orgânica.....	24
2.2.2 Vermiculita na Forma Sódica (monoiônica).....	25
2.3 Soluções.....	25
2.3.1 Soluções das Aminas.....	25
2.3.2 Soluções dos Cátions Metálicos.....	25
2.3.3 Soluções Tampão.....	25
2.4 Isotermas de Interação das Aminas em Vermiculita.....	26
2.4.1 Isotermas de Tempo.....	26
2.4.2 Isotermas de Concentração.....	27
2.5 Vermiculita Saturada com Piperidina e Piperazina.....	27
2.6 Adsorção de Metais em Vermiculita Modificada a Diferentes pH.....	28

2.7 Caracterizações.....	29
2.7.1 Análise Química da Vermiculita.....	29
2.7.2 Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho.....	29
2.7.3 Difractometria de Raios-X.....	30
2.7.4 Análise Elementar.....	30
2.6 Titulações Calorimétricas.....	30
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
3.1 Caracterização da Vermiculita.....	37
3.1.1 Composição Química.....	37
3.1.2 Difractometria de Raios-X.....	39
3.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	41
3.2 Híbridos Vermiculita-Aminas Alifáticas Cíclicas.....	42
3.2.1 Isotermas.....	42
3.2.1.1 Isotermas de Tempo.....	42
3.2.1.2 Isotermas de Concentração.....	43
3.2.2 Análise Elementar.....	46
3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	47
3.2.4 Difractometria de Raios-X.....	49
3.2.5 Adsorção de Metais a Diferentes pH.....	55
3.3 Híbridos Vermiculita-Alquilaminas.....	60
3.3.1 Isotermas de Concentração.....	61
3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	65
3.3.3 Difractometria de Raios-X.....	67
3.3.4 Titulações Calorimétricas.....	69
4.0 CONCLUSÕES.....	77
5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Folha tetraédrica vista de cima (a) e vista lateralmente (b); e a folha octaédrica vista lateralmente (c).....	7
Figura 1.2. Modelo da estrutura das camadas 1:1 (a) e 2:1 (b).....	7
Figura 1.3. Ilustração da estrutura da vermiculita (a) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (b).....	9
Figura 1.4. Ilustração dos possíveis sítios de adsorção de Cu em vermiculita: A e B são exemplos de sítios de quimissorção; C, sítios de complexação multinuclear; D, ocupação de vacâncias octaédricas; e E, representa outro sítio de complexação (entre as lamelas).....	11
Figura 1.5. Esquema representativo da intercalação de vermiculita com carbonato de polipropileno (PPC).....	12
Figura 1.6. Esquema ilustrativo dos possíveis arranjos de íons alquilamônios intercalados em argilominerais com alta densidade de carga (d-e) e com baixa densidade de carga (g-i).....	15
Figura 1.7. Esquema genérico da organofuncionalização de silicatos lamelares.....	17
Figura 2.1. Representação do procedimento adotado para obtenção das isotermas de interação das aminas e vermiculita.....	27
Figura 2.2. Representação do procedimento aplicado para adsorção de metais a diferentes pH em vermiculita	

modificada.....	29
Figura 2.3. Calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB-2277 sendo: (1) cilindro de medida, (2) banho de água termostatizada, (3) vasos calorimétricos, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizados, (6) trocador de calor.....	31
Figura 2.4. 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 D ₁ temos o tipo hélice e em D ₂ o tubular e (E) ampola de reação.....	32
Figura 2.5. Ilustração de uma curva potência versus tempo onde se observam os efeitos térmicos resultantes da titulação.....	33
Figura 3.1. Difratoograma da vermiculita sódica.....	40
Figura 3.2. Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica.....	41
Figura 3.3. Isotermas de tempo das aminas alifáticas cíclicas em vermiculita a 298 K e a 1 atm.....	43
Figura 3.4. Isoterma de intercalação de Ver/PPDA e sua linearização a 298 K e 1 atm.....	44
Figura 3.5. Isoterma de intercalação de Ver/PPZA e sua linearização a 298 K e 1 atm.....	44
Figura 3.6. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) vermiculita, e do híbrido Ver/PPDA em mmol g ⁻¹ (b) 0,43; (c) 0,49; (d) 0,53 e (e) 0,61.....	48

Figura 3.7. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) vermiculita, e do híbrido Ver/PPZA em mmol g ⁻¹ (b) 0,39; (c) 0,45; (d) 0,49 e (e) 0,52.....	49
Figura 3.8. Difrátogramas de Raios-X para (a) vermiculita e do híbrido Ver/PPDA em mmol g ⁻¹ (b) 0,49; (c) 0,53; (d) 0,56; (e) 0,57 e (f) 0,60.....	50
Figura 3.9. Difrátogramas de Raios-X para (a) vermiculita e do híbrido Ver/PPZA em mmol g ⁻¹ (b) 0,41; (c) 0,46; (d) 0,48; (e) 0,49 e (f) 0,52.....	50
Figura 3.10. Diferença entre as distâncias lamelares da vermiculita original e modificada (D) ao longo de vários pontos da isoterma de intercalação da piperidina.....	52
Figura 3.11. Diferença entre as distâncias lamelares da vermiculita original e modificada (D) ao longo de vários pontos da isoterma de intercalação da piperazina.....	52
Figura 3.12. Várias fases de hidratação para a vermiculita: (a) 1481 pm, (b) 1436 pm, (c) 1382 pm, (d) 1159 pm e (e) 902 pm.....	54
Figura 3.13. Efeito do pH na adsorção dos cátions metálicos de cobalto, níquel, chumbo e cobre em Ver/PPDA a 298 K e 1 atm.....	55
Figura 3.14. Efeito do pH na adsorção dos cátions metálicos de cobalto, níquel, chumbo e cobre em Ver/PPZA a 298 K e 1 atm.....	56
Figura 3.15. Comparação da adsorção de níquel em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.....	57
Figura 3.16. Comparação da adsorção de cobre em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina	

(Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.....	57
Figura 3.17. Comparação da adsorção de cobalto em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.....	58
Figura 3.18. Comparação da adsorção de chumbo em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.....	58
Figura 3.19. Sugestão de possíveis complexos interlamelares metálicos com centros básicos nitrogenados na vermiculita modificada com a) piperidina e b) piperazina.....	60
Figura 3.20. Isoterma de intercalação de Ver/ETIL e sua linearização a 298 K e 1 atm.....	61
Figura 3.21. Isoterma de intercalação de Ver/BUTIL e sua linearização a 298 K e 1 atm.....	62
Figura 3.22. Isoterma de intercalação de Ver/HEXIL e sua linearização a 298 K e 1 atm.....	62
Figura 3.23. Correlação entre a quantidade máxima de amina intercalada dentro do espaço lamelar da vermiculita com o comprimento de cadeia orgânica.....	64
Figura 3.24. Correlação entre a quantidade máxima de amina intercalada em vermiculita com o pK_a	65
Figura 3.25. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) vermiculita, e dos híbridos (b) Ver/ETIL, (c) Ver/BUTIL e Ver/HEXIL.....	66
Figura 3.26. Difractogramas de Raios-X para (a) vermiculita e	

modificada com (b) etil-, (c) butil- e (d) hexilamina.....	67
Figura 3.27. Correlação entre o comprimento da cadeia orgânica das alquilaminas e os espaçamentos basais da vermiculita.....	69
Figura 3.28. Titulações calorimétricas em suspensão de (a) 0,02813 e (b) 0,02905 g de vermiculita em 2,0 cm ³ de água com 0,05 mol dm ⁻³ de solução de (a) butil- e (b) hexilamina no mesmo solvente a 298 ± 0,02 K. Os pontos experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação da amina ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e o efeito térmico líquido da interação ΣQ_r , ΣQ e ΣQ_{ad} são os valores do somatório do efeito térmico detectado e o volume total injetado de solução de amina, respectivamente.....	71
Figura 3.29. Isotermas de entalpia integral de interação ($\Delta_r h$) versus fração molar (X) de amina, obtida da titulação calorimétrica de vermiculita em 2,0 cm ³ de água, com 0,05 mol dm ⁻³ de solução de (a) etil- e (b) hexilamina no mesmo solvente a 298 ± 0,02 K. As linhas retas são as formas linearizadas das isotermas.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação dos silicatos.....	5
Tabela 1.2. Mecanismos de Interações organo-argilominerais.....	13
Tabela 2.1. Listas de reagentes orgânicos aminados aplicados nas reações com vermiculita.....	23
Tabela 3.1. Composição química da vermiculita.....	38
Tabela 3.2. Principais bandas de absorção na região do infravermelho da vermiculita.....	42
Tabela 3.3. Dados das aminas alifáticas cíclicas piperidina (PPDA) e piperizina (PPZA) dando, a quantidade intercalada (N_f), quantidade máxima intercalada (N_s), a constante de equilíbrio (K), energia livre do processo (ΔG°) e os respectivos coeficientes de correlação (R)....	46
Tabela 3.4. Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), número de grupos intercalados (N_f), e razões molares carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica de PPDA e PPZA intercaladas em vermiculita.....	47
Tabela 3.5. Valores experimentais de N_f e os parâmetros N_s , b e R resultantes de equação modificada de Langmuir aplicada a interação das aminas acíclicas e vermiculite em solução aquosa.....	63
Tabela 3.6. Dados dos pK_a e pH das aminas acíclicas em solução aquosa.....	65
Tabela 3.7. Dados do espaçamento basal (d) para vermiculita e suas formas modificadas com etil-, butil- e hexilamina.....	68

Tabela 3.8. Dados termodinâmicos de interação de vermiculita e alquilaminas em solução aquosa a $298 \pm 0,02$ K.....	74
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

Recentes inovações tecnológicas e o desejo da obtenção de novas aplicações geram uma enorme demanda por novos materiais. Muitos destes bem estabelecidos como metais, cerâmicos ou plásticos não podem atender todos os desejos tecnológicos para as mais diversas aplicações. As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas convencionalmente. Desta forma, uma das classes que atende a estes anseios é a dos chamados materiais híbridos, que são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, e constituem uma alternativa para a produção de novos compostos multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de híbridos que apresentam propriedades complementares, as quais não são encontradas em um único material [1].

Vários são os métodos de preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, mas recentemente se tem dedicado atenção especial para os materiais preparados pelo processo sol-gel, uma vez que este apresenta uma grande versatilidade frente aos demais métodos [2]. Outro método de obtenção não menos importante é através do processo de intercalação, em que este termo refere-se literalmente ao ato da inserção reversível de espécies denominadas convidadas, dentro do espaço interlamelar de uma matriz hospedeira cristalina, que oferece condições em atuar como hóspede. O sucesso da química desta modificação em sólidos lamelares é devido à presença de sítios ácidos de Brønsted na região interlamelar [3].

Os minerais argilosos formam um grupo de matrizes que têm a capacidade de inserir espécies, daí a denominação de hospedeiros, os quais favorecem a química de intercalação de várias moléculas orgânicas, como aminas alifáticas ou aromáticas, melhorando suas especificidade e seletividade. Nesse aspecto, devido à natureza expansível, os

argilominerais são bastante utilizados para intercalação de amins alifáticas, aromáticas e mais recentemente, para intercalação de polímeros, cuja idéia básica é que ocorra o alargamento do espaçamento basal [4, 5, 6].

Desta forma o presente trabalho tem como foco a utilização da vermiculita, um argilomineral natural da região de Santa Luzia no interior da Paraíba, para a obtenção de materiais modificados com propriedades químicas e físicas superiores, como híbridos inorgânico-orgânicos formados pela interação entre o argilomineral e amins alifáticas cíclicas e acíclicas.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho de pesquisa teve como objetivo geral a obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos através de reações de intercalação de amins alifáticas cíclicas e acíclicas em vermiculita sódica. Aplicação da vermiculita e dos híbridos obtidos pela modificação com as amins cíclicas na adsorção de metais pesados, e a caracterização dos sólidos por técnicas convencionais e calorimetria.

Os objetivos específicos foram:

- Obter organo-vermiculitas através de reações de intercalação das amins alifáticas cíclicas piperidina e piperazina; e das amins acíclicas etil-, butil- e hexilamina, sendo que a influência do tempo e concentração de amins foram investigadas, de forma a se obter as melhores condições de reação;
- Obter as isotermas de interação das amins em solução aquosa com vermiculita sódica;

- Correlacionar as isotermas obtidas experimentalmente ao modelo da equação modificada de Langmuir;
- Utilizar os materiais organicamente modificados com piperidina e piperazina em processos de adsorção envolvendo os cátions divalentes cobre, níquel, cobalto e chumbo, avaliando a seletividade desses adsorventes frente à vermiculita sódica;
- Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (IV), difratometria de Raios-X (DRX) e análise elementar da vermiculita sódica e dos materiais híbridos;
- Determinar os dados termodinâmicos a partir das titulações calorimétricas das interações entre vermiculita e as aminas alifáticas acíclicas etil-, butil- e hexilamina.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 Silício, sílica e silicatos

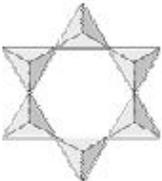
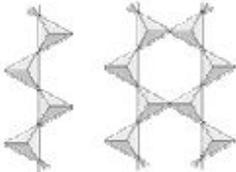
Sílica e silicatos são estruturas que consistem exclusivamente de ligações covalentes ao longo do retículo cristalino. O silício é em alguns aspectos semelhantes ao carbono, formando estruturas orientadas tetraedricamente. Contudo, existem diferenças grandes entre os compostos: enquanto os óxidos de carbono em condições normais são gases, os óxidos de silício correspondentes são sólidos geralmente cristalinos, com exceção da sílica amorfa [7].

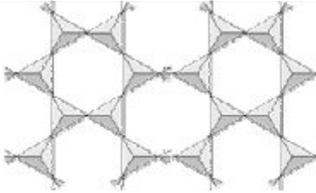
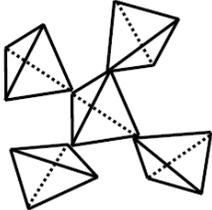
O silício reage facilmente com oxigênio e ainda mantém o arranjo tetraédrico das ligações por causa da divalência dos átomos de oxigênio, devido a facilidade de formar este tipo de ligação; os compostos de silício são quase todos óxidos, os quais são denominados de silicatos. Em todos

os silicatos, os átomos de silício estão tetraedricamente coordenados a 4 átomos de oxigênios, sendo que cada átomo fica rodeado pelos oxigênios, formando assim um arranjo tetraédrico com os átomos de oxigênio nos vértices. Os tetraedros podem estar ligados entre si por vértices, porém nunca por arestas ou faces [7, 4].

Desta forma, dependendo das propriedades de polimorfismo e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais, os silicatos podem ser agrupados em diferentes classes, como mostra a Tabela 1.1 [8].

Tabela 1.1. Classificação dos silicatos.

Classes	Arranjos (SiO₄)	Formação	Estrutura
Nesosilicatos	Isolados	Não compartilham os vértices	
Sorossilicatos	Duplos	Duas unidades tetraédricas juntam-se compartilhando o O de um dos vertices	
Ciclossilicatos	Anéis	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados, formando estruturas cíclicas	
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados, formando cadeias simples ou duplas	

Filossilicatos	Folhas	Três O dos vértices são compartilhados	
Tectossilicatos	Tridimensionais	Todos os quatro vértices são compartilhados	

1.2.2 Argilominerais

Dentre as seis classes de silicatos, a dos filossilicatos é a que tem maior destaque em número de pesquisa. Dentro desta classe encontram-se os argilominerais, que são extensivamente estudados, por apresentarem propriedades químicas e físicas interessantes. Desta forma, argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes [9].

Todos os argilominerais contêm dois tipos de camada, tetraédrica (T) e octaédrica (O), conforme mostra a Figura 1.1. Na camada tetraédrica cada átomo de silício está rodeado por quatro átomos de oxigênio, sendo que as formas tetraédricas são ligadas covalentemente uma a outra através do compartilhamento de oxigênios. Estes oxigênios compartilhados formam um plano basal, e os oxigênios axiais restantes são compartilhados com outros cátions lamelares. As unidades tetraédricas estão arranjadas em uma rede hexagonal ao longo do plano basal. Na camada octaédrica os cátions (geralmente Al ou Mg) estão coordenados com seis átomos de oxigênio ou hidroxilas, e estas unidades são ligadas covalentemente, formando uma camada. Nas argilas as

camadas T e O são também ligadas covalentemente através dos oxigênios tetraédricos axiais [10].

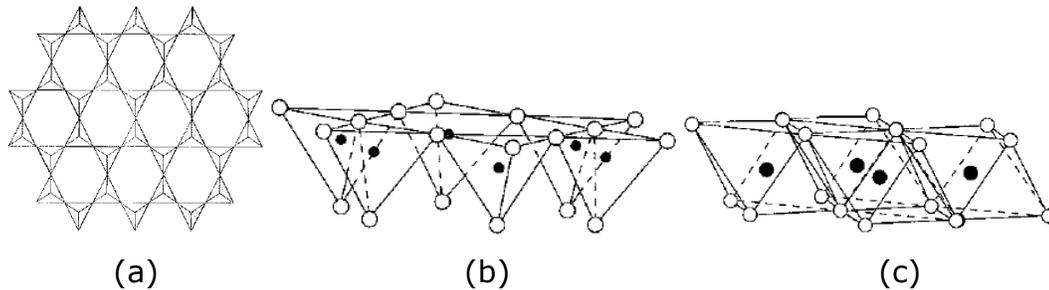


Figura 1.1. Folha tetraédrica vista de cima (a) e vista lateralmente; e a folha octaédrica vista lateralmente (c).

Essas camadas poderão combinar-se formando dois tipos de estrutura: uma estrutura do tipo 1:1, formada pela combinação de uma camada T e outra O; e uma estrutura do tipo 2:1 (T:O), em que ocorre a união de duas camadas T em sanduíche com uma O. A Figura 1.2 mostra as representações dos tipos de estrutura [10, 11].

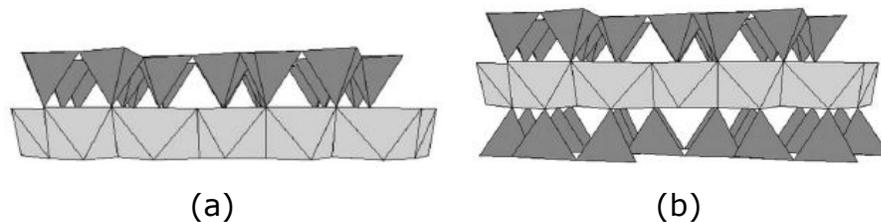


Figura 1.2. Modelo da estrutura das camadas 1:1 (a) e 2:1 (b).

Quando as folhas tetraédrica e octaédrica se juntam formando uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou carregada negativamente. A estrutura será eletricamente neutra se (i) a folha octaédrica contiver cátions trivalentes em dois sítios octaédricos (geralmente Al^{3+} e Fe^{3+}) com uma vacância no terceiro octaédrico; (ii) cátions divalentes (geralmente Fe^{2+} e Mg^{2+}) ocupam todos os sítios

octaédricos; e (iii) a folha tetraédrica contiver Si^{4+} em todos os tetraedros. A carga negativa da camada ocorre da (i) substituição de Al^{3+} por Si^{4+} nos sítios tetraédricos; (ii) substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de cargas mais baixa nos sítios octaédricos; e (iii) a presença de vacâncias. A variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes dos argilominerais 2:1, isso porque induz a ocupação do espaço interlamelar por cátions tocáveis [13]. Esses tipos de ocorrência são chamados de substituições isomórficas, nos quais os íons de carga distintas na rede fazem com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Desta forma, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares, como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos [12, 13].

Os argilominerais ainda podem ser classificados em subgrupos de acordo com a ocupação dos sítios octaédricos, ou seja, na estrutura da camada 1:1, a unidade de célula inclui seis sítios octaédricos e quatro tetraédricos, e na estrutura da camada 2:1, a unidade de célula é formada por seis sítios octaédricos e oito tetraédricos. Quando todos os seis sítios octaédricos estão ocupados as estruturas são conhecidas como trioctaédrico. E se apenas quatro dos seis sítios octaédricos forem ocupados, a estrutura é denominada como dioctaédrica [10, 13].

1.2.2.1 Vermiculita

Vermiculita é um aluminossilicato hidratado (argilomineral) pertencente à classe dos filossilicatos com estrutura lamelar geralmente trioctaédrica do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos, e de Fe^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas. A carga negativa da rede (camada) que surge dessas substituições são compensadas por cátions hidratados interlamelares (geralmente Na, Ca e Mg) que são livremente organizados e facilmente trocáveis. Além disso, grandes quantidades de

moléculas de água podem ser acomodadas entre as lamelas, uma vez que a natureza do cátion interlamelar e a posição relativa das lamelas adjacentes influenciam a organização das moléculas de água interlamelar. Em geral, estas moléculas mostram um arranjo ordenado, embora elas tenham um pouco de mobilidade. A Figura 1.3 mostra a representação da estrutura da vermiculita, dos cátions hidratados e moléculas de água interlamelares. Essas moléculas de água são em grande parte responsáveis pela propriedade de expansão da vermiculita [10].

A vermiculita por apresentar as propriedades descritas acima é um dos argilominerais mais interessantes para realização de diversos estudos, como reações na superfície e no espaço interlamelar. Esses e outros estudos e diferentes tipos de aplicação serão melhor descritos na seqüência do texto.

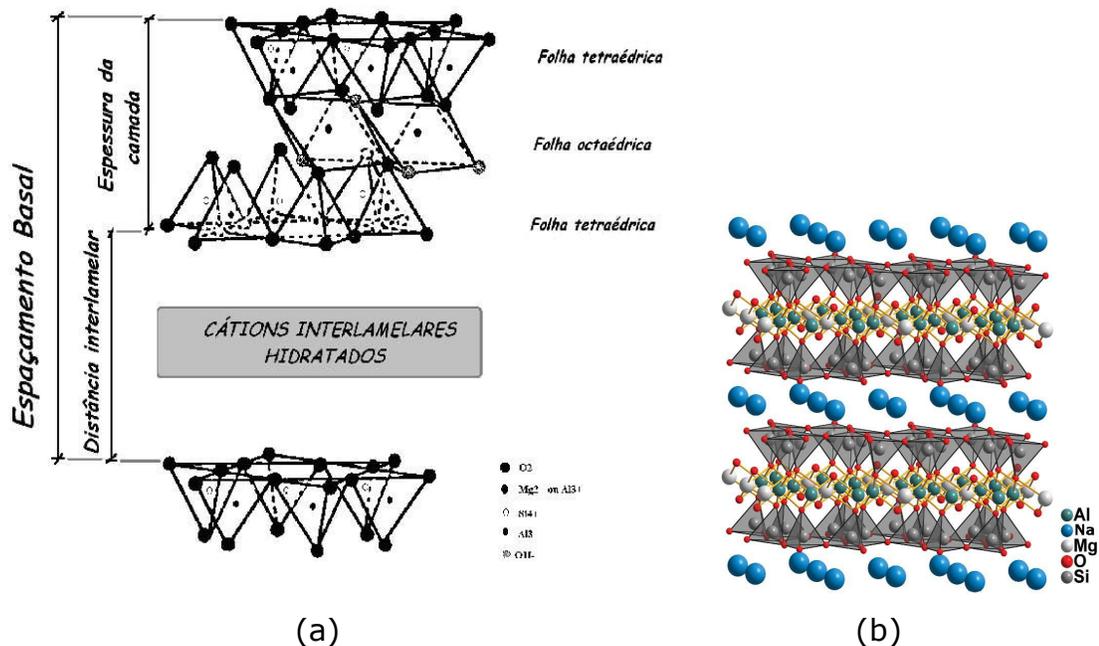


Figura 1.3. Ilustração da estrutura da vermiculita (a) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (b).

1.3 MODIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS

A modificação de argilominerais é um dos campos de maior interesse da química, uma vez que é a partir deles que podemos obter materiais híbridos com vastas características químicas e físicas superiores, como por exemplo, maior reatividade. Desta forma, as modificações podem ser de ordem físico-química, na qual podem ser através da ativação ácida [14], tratamento térmico [15, 16], adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que essas espécies podem ser pequenas, no caso da adsorção de metais [17] ou espécies grandes como polímeros [18], além da pilarização [19].

1.3.1 Modificação com espécies de diversas funcionalidades

Os diferentes tipos de modificações apresentados anteriormente consistem em uma pequena parte de uma gama muito ampla de modificações de silicatos lamelares. Desta forma, fugiria do objetivo expor todas as possíveis modificações. Porém vale mencionar algumas que vêm despertando bastante interesse dos pesquisadores, como é o caso de intercalação de argilominerais com biopolímeros [20], como os polissacarídeos quitosana [21] e celulose [22].

Trabalhos que tratam das interações de vermiculita com complexos metálicos [23] e organometálicos [24] também vêm sendo investigados. Estudos realizados têm analisado a adsorção de complexos de cobre em vermiculita, em que se verificaram os sítios adsorventes, posição e orientação do complexo (Figura 1.4).

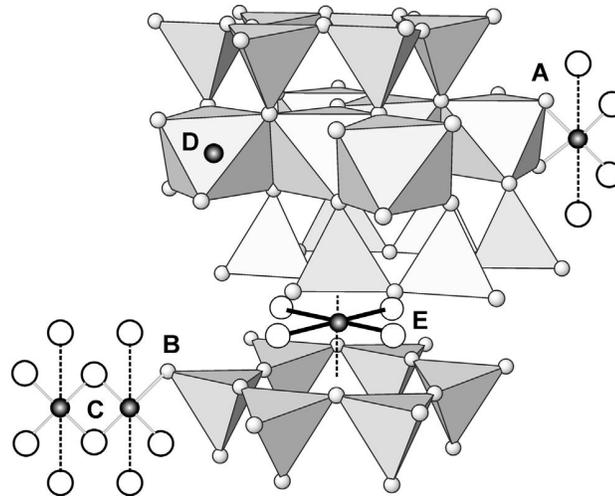


Figura 1.4. Ilustração dos possíveis sítios de adsorção de Cu em vermiculita: A e B são exemplos de sítios de quimissorção; C, sítios de complexação multinuclear; D, ocupação de vacâncias octaédricas; e E, representa outro sítio de complexação (entre as lamelas) [23].

Particular atenção tem sido dada à formação de nanocompósitos através da interação entre polímeros e silicatos lamelares, por causa das numerosas vantagens comparadas com macrocompósitos. LIU [25] relata um grande número de reações de polímeros com diferentes argilominerais, em que foi avaliado o tipo de interação (química ou física) com relação ao tamanho da cadeia polimérica e ao tipo de argilomineral. Os produtos provenientes de modificação de argilominerais com polímeros, em grande parte, levam a um dos nanocompósitos: intercalado [26] ou esfoliado [27]. A sua obtenção depende de fatores como: tamanho da cadeia polimérica, tipo de método reacional e tipo do argilomineral. Como exemplo, pode-se ver na Figura 1.5, a preparação de nanocompósitos de carbonato de polipropileno com vermiculita, a qual na etapa de intercalação, as lamelas são dispersadas.

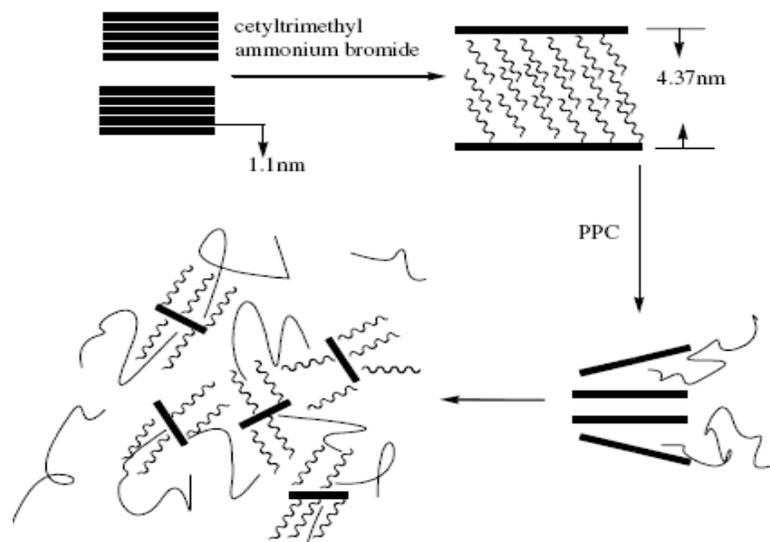


Figura 1.5. Esquema representativo da intercalação de vermiculita com carbonato de polipropileno (PPC) [27].

1.3.2 Interações organo-argilominerais

Os argilominerais, devido às suas características únicas (estruturas lamelares ou fibrosas, capacidade de troca iônica, variabilidade em composição química e na carga elétrica das lamelas, etc.), apresentam comportamento físico-químico especial que determina as propriedades de suas superfícies e, conseqüentemente, suas interações com substâncias orgânicas. Uma das características mais importante destas interações é que a adsorção de moléculas de diferentes funcionalidades não só afeta a superfície externa, mas também, na maioria dos casos, a região interlamelar da estrutura dos argilominerais.

Tais interações envolvem uma grande variedade de mecanismos de ligação (Tabela 1.2) e energias, os quais resultam em materiais inorgânico-orgânico de estabilidade variável. Devido às peculiaridades mencionadas e à existência de espécies com boa cristalinidade, os argilominerais constituem sistemas modelo apropriados para o estudo de

fenômenos físicos e químicos pertinentes à adsorção e reatividade nos espaços apropriados [20, 28].

Tabela 1.2. Mecanismos de Interações organo-argilominerais.

Natureza das Interações	Características
Eletrostática	Troca iônica de cátions metálicos interlamelar com cátions orgânicos
Forças de van de Walls, ligações de hidrogênio, íon dipolo e coordenação, transferência de próton e transferência de elétrons	Adsorção de moléculas neutras através de interações com a superfície externa e interna (região interlamelar)
Ligação covalente	Ancoramento de moléculas orgânicas

1.3.2.1 Interação com cátions orgânicos

As interações entre espécies catiônicas e argilominerais ocorrem através de reações de troca iônica, como mostra a Equação (1), em que cátions inorgânicos trocáveis são substituídos por sais de bases orgânicas em solução aquosa.



O mecanismo de ligação entre o cátion orgânico e as lamelas carregadas do argilomineral é essencialmente eletrostático, mas outras forças não coulômbicas podem também contribuir para a interação. Em particular, atrações de van der Waals entre as espécies orgânicas e a superfície do argilomineral, assim como, entre as próprias espécies

orgânicas adjacentes. Estas se tornam progressivamente mais significante com o aumento da massa molar das espécies orgânicas, sendo que para cátions grandes as forças de van der Waals dominam [28].

A fixação é favorecida se os cátions orgânicos tiverem grupos capazes de interagir por ligações de hidrogênio com os oxigênios da superfície do argilomineral, como por exemplo, os grupos -NH_3^+ em íons alquilamônios. Quando a carga no argilomineral está localizada tetraedricamente, a combinação dos efeitos de interação eletrostática e ligação de hidrogênio ($\text{N-H}\cdots\text{O-Si}$) conduzem ao "chaveamento" do grupo -NH_3^+ alquilamônio na superfície do argilomineral [29]. Ligações de hidrogênio podem não ocorrer se os grupos doadores de elétrons estiverem no meio reacional, pois pode haver uma competição entre esses grupos e o -NH_3^+ , diminuindo assim, as ligações de hidrogênio com a superfície do argilomineral.

A interação de cátions orgânicos é também dependente do pH da solução, pois a um determinado pH, a concentração de cátions em solução com relação à concentração de moléculas neutras é dependente do valor de pK da base. Se o pH é ajustado para ser igual ao valor de pK, então a razão de cátions para base livre é igual a unidade, e a troca catiônica pode ser acompanhada por adsorção de moléculas neutras das mesmas espécies orgânicas. Para que cátions sejam as espécies dominantes em solução, o pH deveria ser pelo menos uma ou duas unidades abaixo do pK. Em meio muito ácido, a adsorção pode ser impedida devido à competição com íons H^+ ou com cátions de metais liberados dos sítios tetraédricos e octaédricos do argilomineral através de ataque ácido [30].

O arranjo de cátions orgânicos dentro do espaço interlamelar de silicatos lamelares depende, essencialmente, de três fatores: tamanho do cátion orgânico, a densidade de carga e a localização da carga (tetraédrica ou octaédrica) nas camadas do silicato [28]. Íons alquilamônios intercalados em argilomineral são tipicamente arranjados em monocamada ou bicamada. No entanto, para silicatos com alta carga lamelar, como vermiculita, os íons alquilamônios assumem em muitos

casos um arranjo inclinado dentro do espaço interlamelar [31-33]. O arranjo também é influenciado pela possibilidade da mudança de conformação através da rotação da ligação C-C. Isto ocorre por um arranjo pseudotrimolecular, onde alguns finais de cadeia estão sobre outras [34]. A Figura 1.6 mostra os diferentes arranjos de íons alquilamonio no espaço interlamelar.

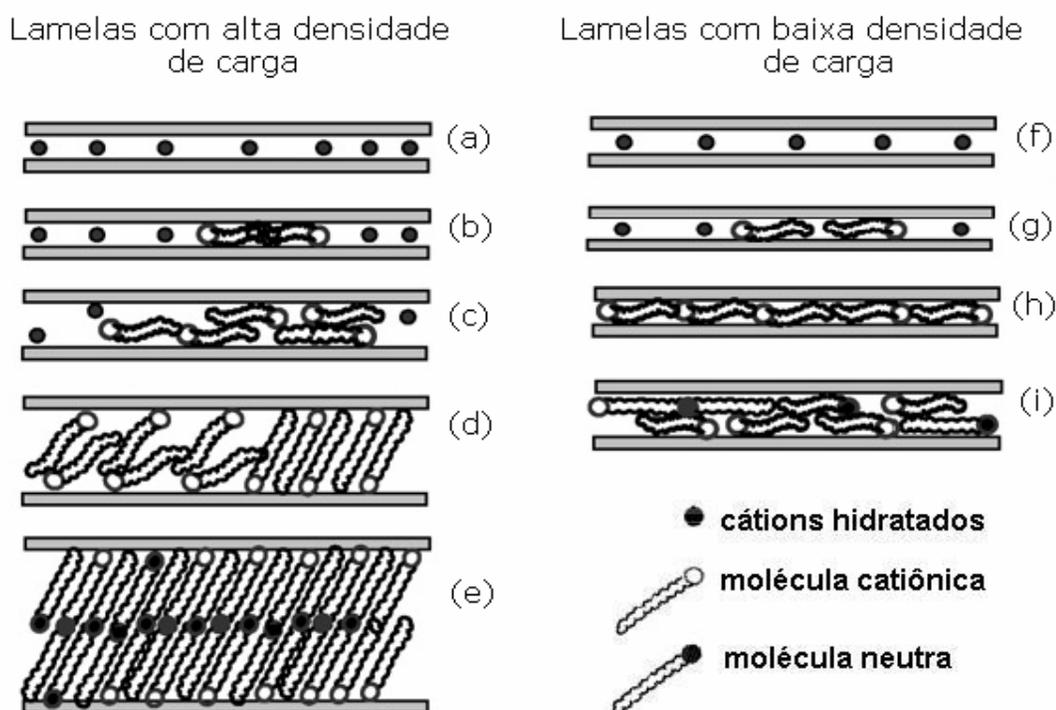


Figura 1.6. Esquema ilustrando os possíveis arranjos de íons alquilamônios intercalados em argilominerais com alta densidade de carga (d-e) e com baixa densidade de carga (g-i).

A Figura 1.6 ainda mostra como a densidade de carga influencia no arranjo de espécies catiônicas, em que se observa que por causa da distribuição de carga heterogênea (alta densidade de carga, Figura 1.6a), as espécies catiônicas intercaladas se organizam heterogeneamente (Figura 1.6d). Arranjos heterogêneos são especialmente evidentes no caso de híbridos com alta carga, que é a razão de eles terem espaçamentos

basais maiores e as espécies catiônicas se agregarem de maneira mais ordenada (Figura 1.6e) [35].

1.3.2.2 Interação com moléculas orgânicas neutras

Moléculas neutras penetram no espaço interlamelar dos argilominerais quando a energia liberada no processo de adsorção supera a atração entre as lamelas. Possíveis sítios de adsorção incluem os cátions trocáveis, com os quais as moléculas orgânicas podem formar compostos de coordenação, e os oxigênios das superfícies das folhas tetraédricas, os quais podem agir como aceptores de prótons para formar ligações de hidrogênio com moléculas contendo grupos $-OH$ ou $-NH$. Estes mecanismos de adsorção podem agir simultaneamente, mas a contribuição relativa deles para o processo de adsorção dependerá da natureza da molécula orgânica e do tipo de cátion trocável [36].

A adsorção de moléculas também é influenciada pelo nível de hidratação do argilomineral. Quando água interlamelar está presente, as forças de coesão são significativamente reduzidas, conseqüentemente, a penetração das moléculas é facilitada. Desta forma, elas competem com água pelos sítios de coordenação envolvendo os cátions trocáveis e, dependendo dos valores relativos das energias de hidratação e de solvatação destes, elas:

- 1) Substituem a água e coordenam-se diretamente aos sítios inorgânicos do argilomineral;
- 2) Ocupam os sítios em uma segunda esfera de coordenação em torno do cátion, ligando-se através das moléculas de água;
- 3) Aceitam um próton da água de coordenação em volta dos cátions ou dos próprios cátions, nos casos em que se o argilomineral é saturado com H^+ ou NH_4^+ [28].

A literatura conta com elevado número de derivados orgânicos de argilominerais que podem ser também formados por ancoramento de

espécies orgânicas na superfície através de ligações covalentes. Compostos híbridos estáveis orgânico-inorgânicos são obtidos por reações de argilominerais com organosilanos funcionalizados, sendo estas reações possíveis por causa da reatividade de organosilanos contendo grupos $\equiv\text{Si-X}$ ($X = \text{OR}$ ou Cl). Em alguns casos, a fixação à superfície através de ligações covalentes ($\equiv\text{Si-O-C-}$) é de estabilidade baixa, já que eles são muito sensíveis a moléculas de água [37].

Este tipo de modificação química é atrativo porque explora a reatividade dos grupos hidroxilas nas superfícies, uma vez que agentes sililantes ligados à superfície inorgânica podem sofrer uma seqüência de reações [38,39]. A Figura 1.7 mostra um esquema genérico da funcionalização das superfícies externas e internas de um argilomineral com um organosilano.

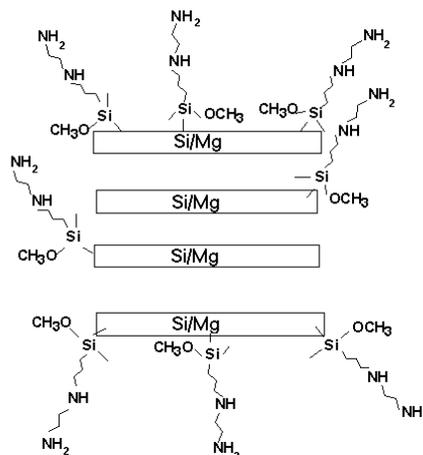


Figura 1.7. Esquema genérico da organofuncionalização de silicatos lamelares [4].

Silicatos lamelares intercalados com aminas são uma outra grande variedade de materiais modificados, devido à inserção favorável de moléculas orgânicas no espaço interlamelar. Durante o progresso da intercalação a matriz hospedeira deve conter uma forte rede covalente de átomos que se mantém inalterada após o final do processo, com as

espécies “convidadas” entre as lamelas. Em um típico processo de intercalação, moléculas convidadas com centros básicos são inseridas dentro do espaço interlamelar sem maiores rearranjos. Assim, a reação de intercalação acontece devido à interação de ácido-base, cujo progresso da reação pode ser seguido facilmente por difração de Raio-X [40].

Recentemente nosso grupo de pesquisa vem estudando as interações de espécies orgânicas nitrogenadas com argilominerais naturais como: vermiculita, montmorillonita e argilas interestratificadas. Em um desses estudos aminas aromáticas cíclicas (picolinas) interagiram com vermiculita verificando-se por difração de Raios-X uma expansão do espaço interlamelar após reações em meio aquoso, em que se pôde sugerir um arranjo monolamelar das aminas paralelo às lamelas da vermiculita [41].

Alguns estudos com diferentes espécies orgânicas em argilominerais têm mostrado que o espaçamento basal original pode diminuir, aumentar ou não mudar, dependendo do grau de hidratação do argilomineral e do tamanho das moléculas intercalantes [42]. Esses dois eventos podem explicar o fato da intercalação de diaminas de cadeia crescente ($H_2N(CH_2)_nNH_2$, $n=2, 3, 4$ e 6) em vermiculita ter ocorrido uma contração das lamelas em um trabalho recentemente publicado [11].

Os processos de intercalação não têm sido investigados apenas em argilominerais naturais, mas também em filossilicatos sintetizados em laboratório, como é o caso do ácido silícico lamelar, magadeita, em que se revelou uma boa matriz “hospedeira” frente à intercalação de aminas aromáticas cíclicas [40] e aminas alifáticas de cadeia crescente ($CH_3(CH_2)_nNH_2$, $n = 1-6$), cujo aumento do espaço interlamelar está relacionado com o aumento da cadeia carbônica [43].

1.4 ARGILOMINERAIS COMO ADSORVENTES PARA POLUENTES

Os argilominerais representam um papel importante no meio ambiente ao agirem como adsorventes naturais de poluentes que retira cátions e ânions por troca iônica ou adsorção. Alguns métodos familiares utilizados para remoção destes íons são precipitação química, troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, adsorção, etc. O processo de adsorção se tornou um dos métodos mais preferidos para remoção de contaminantes tóxicos de água, porque é muito efetivo, econômico, versátil e simples, além de ter as vantagens adicionais de aplicabilidade a concentrações muito baixas, conveniente para usar em processos contínuos e de batelada, facilidade de operação, possibilidade de regeneração e reuso, e baixo custo [44].

Grande tem sido o interesse pelo estudo de interação de metais com argilominerais, sobretudo por serem carregados eletronegativamente, por conterem cavidades e sítios de adsorção propícios para este fim. Seguindo essa temática MALANDRINO [45] e ABOLLINO [46] estudaram a adsorção de metais pesados como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em vermiculita e montimorrilonita, em que os fatores pH e diferentes ligantes foram considerados. Nestes trabalhos foi verificado que a adsorção decresce com a diminuição do pH para ambos argilominerais. Por outro lado, o efeito da força iônica teve uma influência maior frente à adsorção em vermiculita, enquanto a presença de ligantes influenciou significativamente em ambos.

SANTOS E MASINI [47] aplicaram vermiculita como adsorvente na remoção de cádmio (II), chumbo (II) e cobre (II) de resíduos industriais, os quais foram analisados em pH 4, 5 e 6, obtendo a seguinte ordem máxima de remoção nos três pH: $Cu(II) < Cd(II) < Pb(II)$.

Estudos das propriedades complexantes de cobre e zinco na interface sepiolita/água foram realizados. Os dados sugeriram três possíveis mecanismos envolvidos nos processos de interação: (1) processo de troca iônica, em que M^{2+} substituem Na^+ ; (2) adsorção de

M²⁺ nos sítios ≡SiOH da superfície; e (3) substituição de Mg²⁺ dos sítios octaédricos por M²⁺ [48].

A adsorção de metais também pode ser aumentada ao se modificar as superfícies externa e interna (espaço interlamelar) com a inserção de centros básicos, de modo a aumentar os sítios de adsorção. Na maioria das vezes, essas interações obedecem ao modelo de monocamada de Langmuir, situação que possibilita a obtenção dos valores de adsorção máxima [49]. As isotermas de adsorção mais comumente usadas são as de Langmuir, que foi originalmente deduzida para adsorções de gases em superfícies planas; porém pode-se aplicar esse modelo para adsorção de metais, como citado anteriormente, e também para adsorção de espécies orgânicas [50] em superfícies porosas na sua forma modificada, como mostrada na Equação (2).

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

Onde, C_s é concentração (mol dm⁻³) remanescente de adsorvato em solução após o equilíbrio, N_f é a quantidade de adsorvato adsorvido (mol g⁻¹), N_s é a quantidade máxima de adsorvato adsorvida por grama do sólido (mol g⁻¹), que depende do número de sítios de adsorção e b é um parâmetro associado com a constante de equilíbrio da reação. A constante b depende das propriedades do solvente, assim como densidade (d) e massa molecular, definida pela Equação (3).

$$b = \frac{MK}{d} \quad (3)$$

Sendo: d e M a densidade e massa molar do solvente, respectivamente. K é a constante de equilíbrio e os valores dos dois parâmetros N_s e b podem ser obtidos após a linearização da isortema de adsorção [51].

1.5 CALORIMETRIA

A calorimetria é uma técnica capaz de mensurar as trocas de energia de processos químicos, físicos e biológicos com o ambiente. Ela constitui umas das técnicas clássicas, porém é atualmente pouco utilizada, pois implica em custos elevados na aquisição de aparelhos e acessórios, quando se busca a cada tempo um aumento gradativo na sua sensibilidade.

Estudos calorimétricos devem ser baseados no efeito térmico liberado e/ou absorvido por um dado sistema, seja ele químico, físico, ou biológico, que é proporcional à quantidade de matéria envolvida, atendendo, portanto, a primeira lei da termodinâmica [52].

Entre os vários trabalhos que utilizam a calorimetria para medir as grandezas termodinâmicas na interface sólido/líquido, merece destaque as interações entre cátions metálicos e as superfícies de sílica mesoporosa [53] e de argilominerais [54, 55] organicamente modificadas contendo centros básicos. Com o intuito de verificar que tipo de interação (forte ou fraca), a calorimetria também tem sido usada para mensurar as interações entre as superfícies de silicatos lamelares e espécies orgânicas nitrogenadas [40, 43, 56].

CAPÍTULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

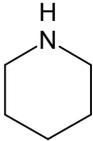
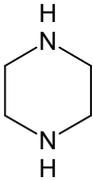
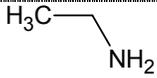
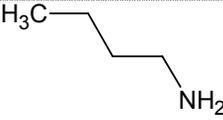
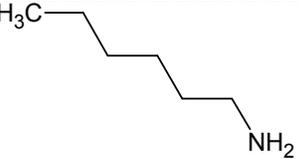
2.1 Reagentes

As amostras de vermiculita natural foram provenientes da região de Santa Luzia, interior do estado da Paraíba.

Os seguintes reagentes foram utilizados sem purificação prévia:

- Todas as aminas alifáticas (Tabela 2.1) aplicadas nas reações de modificações da vermiculita foram obtidas da Aldrich.

Tabela 2.1. Listas de reagentes orgânicos aminados aplicados nas reações com vermiculita.

Aminas	Formula molecular	Estrutura
Piperidina	$C_5H_{11}N$	
Piperazina	$C_4H_{10}N_2$	
Etilamina	C_2H_7N	
Butilamina	$C_4H_{11}N$	
Hexilamina	$C_6H_{15}N$	

- Nitratos divalentes hidratados de cobre, cobalto, níquel e chumbo (MERCK).
- Os sais cloreto de potássio (CARLO ERBA), cloreto de sódio (MERCK) e acetato de sódio (MERCK).
- Biftalato de potássio (MERCK) foi usado após secagem em estufa a 393 K.
- Os ácidos clorídrico e acético (MERCK).
- As bases hidróxido de sódio e Tris (hidróximetil)-aminometano - THAM (MERCK).
- Peróxido de hidrogênio (MERCK).

2.2 Purificação da vermiculita

2.2.1 Eliminação da matéria orgânica

A vermiculita na sua forma natural pode conter material orgânico como restos de madeira, animais, matéria em decomposição e outros. Em grandes quantidades estes poderiam interferir nas reações de modificação em que será submetida. Desta forma, é conveniente que se faça o tratamento da argila com um agente oxidante para eliminar a matéria orgânica.

Após a obtenção da vermiculita em seu estado natural, foi feita então sua purificação. Iniciou-se com a lavagem de 200,0 g da argila com água deionizada seguida de secagem por dois dias a temperatura ambiente. Posteriormente, sob agitação, foi adicionada uma solução tampão de acetato de sódio, pH 5, mantendo-se a agitação e o aquecimento até haver a estabilização da temperatura em aproximadamente 313 K. Foram então, adicionados 120,0 cm³ de peróxido de hidrogênio, mantendo-se as mesmas condições por três dias, garantindo assim toda retirada da matéria orgânica. Por fim, a mistura foi centrifugada e lavada triplamente com água deionizada.

2.2.2 Vermiculita na forma sódica (monoiônica)

O sólido obtido anteriormente foi suspenso em uma solução de NaCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, durante 7 h, sob agitação a uma temperatura de 313 K. O mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes, e finalmente, o sólido foi lavado com água deionizada em abundância e seco a vácuo em temperatura ambiente.

2.3 Soluções

2.3.1 Soluções das aminas

Foi preparado $1,0 \text{ dm}^3$ de solução estoque de cada amina alifática na concentração de $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, da qual foram feitas diluições subseqüentes.

2.3.2 Soluções dos cátions metálicos

Foi preparado $1,0 \text{ dm}^3$ de solução estoque de nitrato de cada metal na concentração de $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, a partir da qual foram feitas diluições subseqüentes.

2.3.3 Soluções Tampão

As soluções tampões variando de ácido a básico foram preparadas para se avaliar o comportamento da adsorção de metais com o pH. Para esse fim foram preparadas quatro soluções:

- O tampão KCl/HCl pH 1,15 foi preparado através do ácido clorídrico $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ com cloreto de sódio $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.
- O tampão $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{HCl}$ pH 3,53 foi preparado através do ácido clorídrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ com biftalato de potássio $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.
- O tampão HAc/NaAc pH 5,20 foi utilizado ácido acético $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ com acetato de sódio a $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.
- O tampão THAM/HCl pH 9,00 com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e THAM a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Todas as soluções tampão foram preparadas usando um pHmetro GEHAKA PG1800.

2.4 Isotermas de interação das aminas em vermiculita

2.4.1 Isotermas de tempo

A obtenção das isotermas de tempo em meio aquoso foi realizada pelo método da batelada. Nesses experimentos, amostras com massa (m) de aproximadamente 50,0 mg de vermiculita foram suspensas em $20,0 \text{ cm}^3$ de soluções aquosas de concentração $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ das aminas alifáticas. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 12 a 72 h, sendo alíquotas de cada sobrenadante removidas a cada 12 h, com o auxílio de uma pipeta, e as concentrações de aminas determinadas através de método convencional de titulação ácido-base com HCl $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Assim pode-se determinar a quantidade de amina intercalada (N_f) por grama de argila (m) pela diferença entre o número de mols de amina inicial (N_i) e aquela presente após o equilíbrio (N_s) conforme a Equação (4):

$$N_f = \frac{N_i - N_s}{m} \quad (4)$$

2.4.2 Isotherma de concentração

Estabelecido o tempo da reação, a influência da concentração de amina foi avaliada, adotando-se o mesmo procedimento de determinação da isoterma de tempo, sendo que utilizando concentrações crescentes de amina na faixa entre 10^{-3} a 10^{-2} mol dm⁻³. Nessa etapa, os sólidos foram separados por filtração e encaminhados para caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e por difratometria de Raios-X (DRX). A Figura 2.1 mostra o esquema do procedimento utilizado.

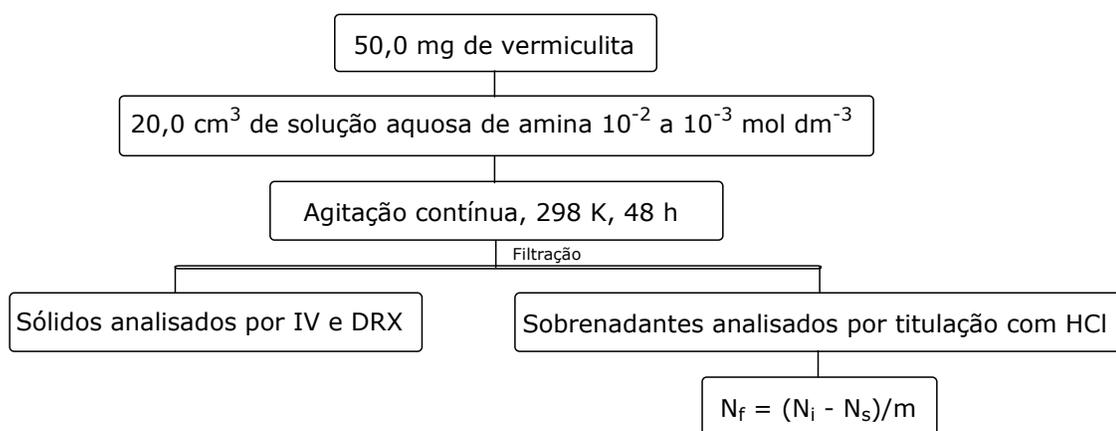


Figura 2.1. Representação do procedimento adotado para obtenção das isotermas de interação das aminas e vermiculita.

2.5 Vermiculita saturada com piperidina e piperazina

A preparação de vermiculita saturada com as aminas cíclicas teve como objetivo modificar o sólido para fazer análise elementar de carbono,

hidrogênio e nitrogênio (CHN) e também para aplicar na adsorção de metais a diferentes pH. O procedimento consistiu em deixar 3 g de vermiculita em contato, por um período de 48 h, com 300 cm³ de soluções aquosas de ambas as aminas a 0,2 mol dm⁻³.

2.6 Adsorção de metais em vermiculita modificada a diferentes pH

A obtenção das isotermas de adsorção a vários pH foi feita tomando-se amostras de aproximadamente 25,0 mg de vermiculita sódica e modificada como descrito no item 2.5, sendo que as mesmas foram suspensas em 10,0 cm³ de solução 0,02 mol dm⁻³ do metal e 10,0 cm³ para cada tampão. Os tampões utilizados foram: KCl/HCl pH 1,15; C₈H₅KO₄/HCl pH 3,53; HAc/NaAc de pH = 5,30 e THAM/HCl pH 9,00. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K durante 48 h para Cu (II), 12 h Co (II), 24 h Ni (II) e 72 h Pb (II) [57]. Após esse tempo, a quantidade de cátion metálico remanescente foi determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908AA, similarmente às outras isotermas. A Figura 2.2 mostra o esquema do procedimento usado.

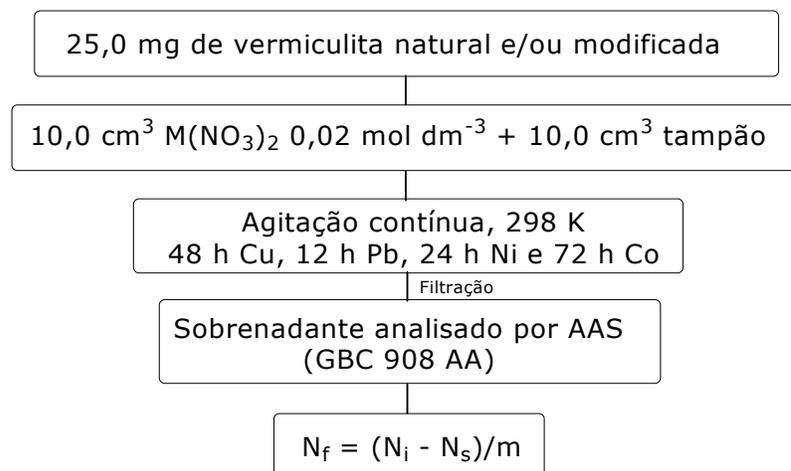


Figura 2.2. Representação do procedimento aplicado para adsorção de metais a diferentes pH em vermiculita modificada.

2.7 Caracterizações

2.7.1 Análise química da vermiculita

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

2.7.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da vermiculita natural e modificada com as aminas foram obtidos no espectrofotômetro Bomem série MB, com transformada de Fourier, utilizando pastilha de brometo de potássio (KBr) com 1% em massa da amostra. Os espectros

foram obtidos na região de 4000 – 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e com 32 números de acumulações. Esta técnica foi usada para caracterização qualitativa da estrutura dos grupos presentes na vermiculita natural e modificada.

2.7.3 Difractometria de Raios-X

As amostras de vermiculita sódica e modificada com as aminas foram caracterizadas por difração de raios-X utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 KV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi a de $K\alpha\text{Cu}$. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 1,5 - 70^\circ$ a uma velocidade de $0,67^\circ \text{ s}^{-1}$.

2.7.4 Análise elementar

A análise elementar de CHN teve o objetivo de determinar os teores de grupos orgânicos imobilizados na vermiculita. Estas análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram feitas em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400.

2.8 Titulações calorimétricas

Os dados termoquímicos referentes aos processos de interação das aminas acíclicas com vermiculita foram obtidos a partir de titulações calorimétricas incrementais, utilizando-se um sistema microcalorimétrico com propriedade diferencial e isotérmica LKB-2277 da Thermometrics, mostrado na Figura 2.3.

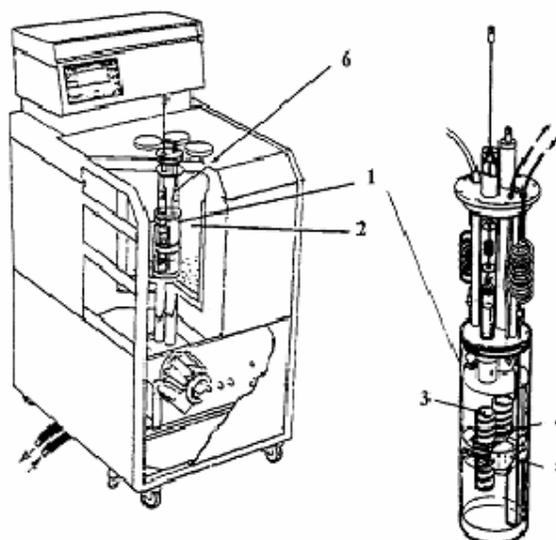


Figura 2.3. Calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB-2277 sendo: (1) cilindro de medida, (2) banho de água termostaticada, (3) vasos calorimétricos, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostaticados, (6) trocador de calor.

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. Esses cilindros são construídos aos pares, sendo 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 2.4.

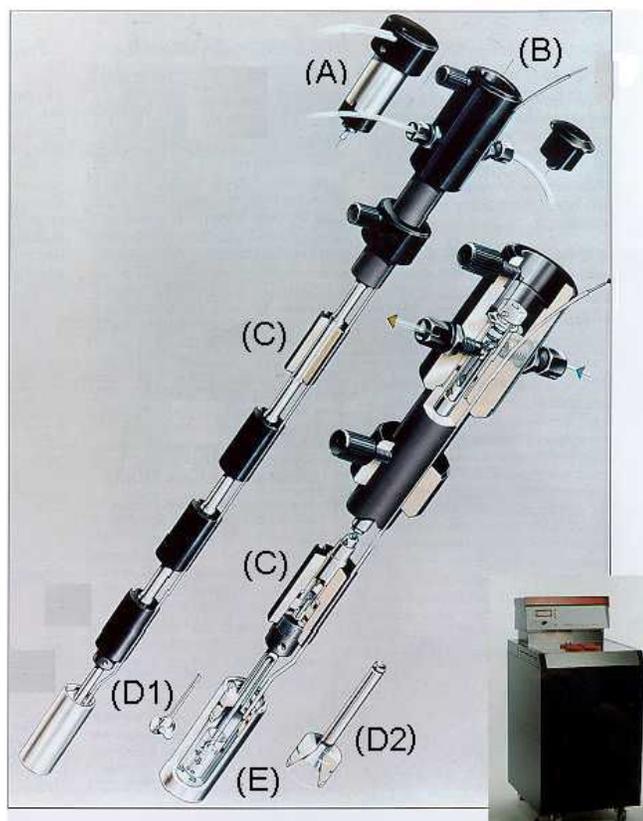


Figura 2.4. Apresentação da célula de titulação do calorímetro LKB 2277, onde estão destacados (A) motor de agitação removível, (B) entrada lateral para colocação da cânula de ouro, a qual está acoplada à uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores onde o em D₁ temos o tipo hélice e em D₂ o tubular e (E) ampola de reação.

No processo de titulação, uma amostra de vermiculita de aproximadamente 20 mg foi suspensa em 2,0 cm³ de água bidestilada. A ampola é conectada à haste a 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 de amina titulante é conectada ao sistema de reação por meio de uma cânula de

ouro. Quando não se observa variações na linha base, alíquotas da solução aquosa de amina de $20 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$ são adicionadas sucessivamente. Para cada incremento de solução adicionada, o efeito térmico é detectado enviando um sinal elétrico ao calorímetro, que é ampliado e registrado pelo computador que está interfaciado com o calorímetro. O registro é obtido em forma de uma curva potência versus tempo, conforme a Figura 2.5.

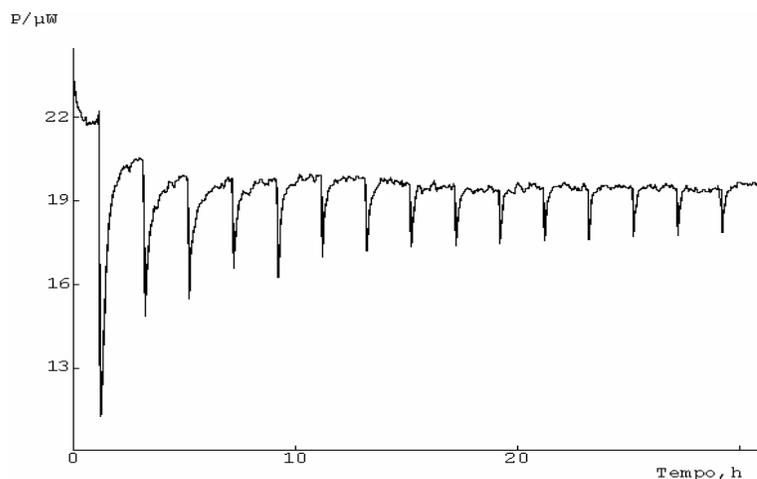


Figura 2.5. Ilustração de uma curva potência versus tempo onde se observam os efeitos térmicos resultantes da titulação.

O efeito térmico relativo a cada incremento de titulante é obtido através da integral da área sob a curva expressa pela Equação (5):

$$Q = \int P \times t \quad (5)$$

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

Para que o ciclo termodinâmico relativo à interação vermiculita-amina esteja completo, outros dois experimentos adicionais são necessários: o da titulação de água sobre a matriz hidratada e titulação da

solução do titulante sobre água sem vermiculita presente. Esses processos devem ser realizados em condições idênticas, obtendo-se os efeitos térmicos integrais de diluição da solução titulante ($\Sigma_{dil}Q$) e adicional de solvatação do material suspenso em água.

Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante (Σ_RQ) pode ser determinado pela expressão $\Sigma_{R}Q = \Sigma_{tit}Q - \Sigma_{dil}Q$. A entalpia integral (Δ_Rh) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante (J) pela massa (g) da matriz utilizada no processo: $\Delta_RH = \Sigma_{R}Q/m$.

Dos resultados obtidos da titulação calorimétrica, a mudança de entalpia associada à interação amina-sólido ($\Delta_{int}H$) pode ser obtida pela Equação (6):

$$\frac{X}{\Delta_R H} = \frac{1}{(K - 1)\Delta_{int} H} + \frac{X}{\Delta_{int} H} \quad (6)$$

na qual X é a fração molar da amina na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante, $\Delta_R H$ 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.

E a variação de entalpia molar do processo é então calculada pela Equação (7):

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

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

A variação de energia livre de Gibbs é determinada por:

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

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

A variação de entropia é obtida pela Equação (9), para T = 298,15 K [55].

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

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filossilicatos são uma das classes de materiais lamelares amplamente aplicados para obtenção das denominadas matrizes híbridas de natureza inorgânica-orgânica. Nessa direção buscou-se a obtenção de materiais lamelares híbridos por intercalação de aminas alifáticas cíclicas e acíclicas em vermiculita. Desta forma, a seguir serão apresentados os resultados das intercalações e as caracterizações de materiais híbridos produzidos. Serão apresentados também a seletividade da vermiculita modificada com as aminas cíclicas frente ao processo de adsorção de cátions metálicos, sendo estudados com relação ao tempo, concentração e pH. Além disso, serão analisadas as grandezas termodinâmicas entre vermiculita e as aminas acíclicas através de titulações calorimétricas.

3.1 Caracterização da vermiculita

3.1.1 Composição Química

Como já exposto em capítulos anteriores, um aluminossilicato é composto em grande parte por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e magnésia (MgO) em sua rede inorgânica estrutural. Assim, a composição química de amostras de vermiculita oriunda da região de Santa Rita, interior do estado da Paraíba foi caracterizada por análise elementar, a qual apresenta composição química conforme apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química da vermiculita natural.

Constituintes	Percentual
SiO ₂	44,62
Al ₂ O ₃	9,18
Fe ₂ O ₃	5,46
CaO	0,78
MgO	20,44
Na ₂ O	0,11
K ₂ O	0,48
Perda ao fogo	18,93

De acordo com os constituintes e o percentual de cada um, observa-se um argilomineral rico em SiO₂, MgO e Al₂O₃, com uma considerável percentagem de Fe₂O₃, que caracteriza ser oriunda de uma região rica em ferro. A ausência de outros metais de transição confirma ser um argilomineral de boa qualidade, uma vez que a presença de outros metais de transição além de ferro poderia modificar significativamente as propriedades químicas e físicas. As pequenas porcentagens dos constituintes CaO, Na₂O e K₂O, indicam que os cátions trocáveis são Ca²⁺, Na⁺ e K⁺.

A perda ao fogo que ocorreu a temperatura superior a 1200 K deve-se principalmente a água intercalada de coordenação, à decomposição dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃. Além destes, compostos como matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação.

Esta análise foi feita utilizando a vermiculita natural, é importante ressaltar que a vermiculita sódica apresenta uma composição ligeiramente diferente, uma vez que deverá estar ausente matéria orgânica e a quantidade de sódio deverá ser maior.

Considerando os constituintes e os percentuais, a fórmula estrutural da amostra de vermiculita, pode ser sugerida a seguinte composição geral: $\text{Al}_{1,66}\text{Si}_{6,85}\text{Mg}_{4,68}\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ca}_{0,128}\text{Na}_{0,032}\text{K}_{0,094}\text{Fe}_{0,63}$. A CTC, determinada pelo método de saturação da argila com o íon NH_4^+ [58], e a área de superfície específica, calculada pelo método BET, foram $1,35 \text{ meq g}^{-1}$ e $16,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

3.1.2 Difratometria de Raios-X

Considerando as mais diversas técnicas de caracterização de argilominerais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas, pois ela reporta a forma como os elementos químicos estão ligados. Isto é possível porque na maior parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X, e ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração [59].

A difração de raios-X é interpretada pela Lei de Bragg, através da Equação (10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, sendo característico de cada fase cristalina.

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (10)$$

Onde:

d = distância interlamelar (Å)

θ = ângulo de difração

λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes

n = número inteiro

A Figura 3.1 mostra o difratograma de raios-X da vermiculita Sódica, em que o primeiro pico representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,3^\circ$ indexado à distância interlamelar de 1400 pm. Este valor corrobora com o fornecido na literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita [60].

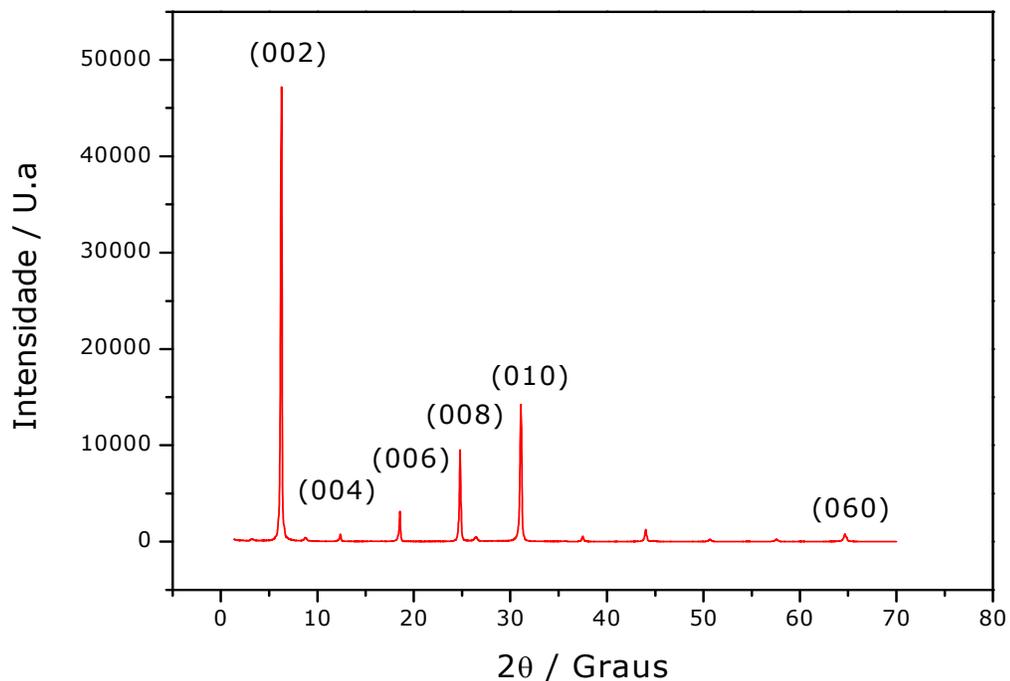


Figura 3.1. Difratograma da vermiculita sódica.

Como é possível observar no difratograma, trata-se de um argilomineral de alta pureza (única fase) e cristalinidade, indicada pela alta intensidade e definição dos picos. A reflexão no plano (060) dá indícios da distinção entre argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos, uma vez que a dimensão de *b* na cela unitária é sensível ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica, ou seja, o argilomineral é classificado como dioctaédrico se os valores de *d* (060) estiverem entre 1490 e 1500 pm, e como trioctaédrica para o intervalo de 1510 e 1530 pm [61]. Nesse caso, o valor de **d** na reflexão do plano (060) para a

vermiculita estudada foi 1480 pm, indicando que a mesma é do tipo dioctaédrica.

3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A grande importância de se valer da espectroscopia na região do infravermelho é que ela fornece, sobretudo, informações qualitativas de certos grupos funcionais e tipos de ligação, o que pode auxiliar no entendimento da estrutura do material. Dessa forma, o espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica está mostrado na Figura 3.2.

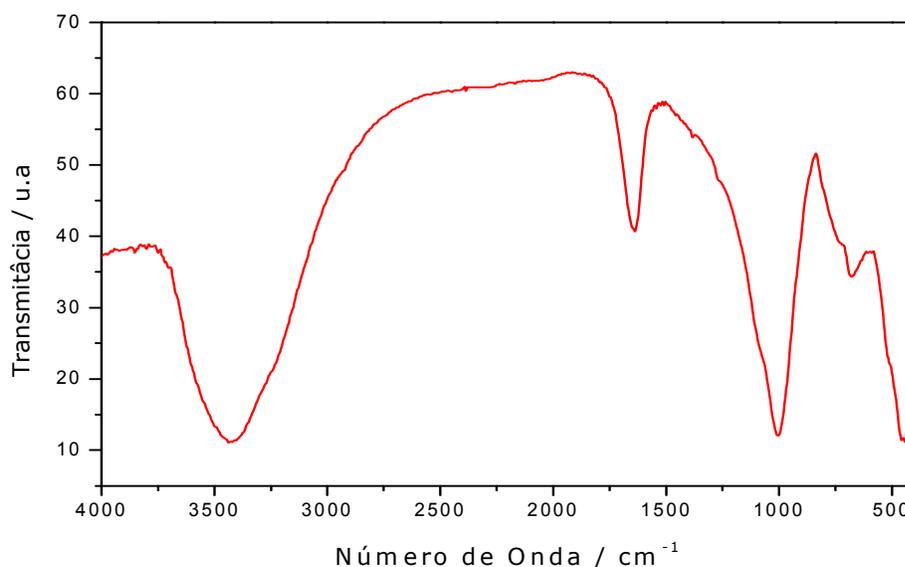


Figura 3.2. Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica.

No espectro da vermiculita na região do infravermelho observa-se uma banda de absorção larga e intensa na região de 3447 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiO-H) da estrutura, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e, também, encontradas na região interlamelar. Uma outra banda de intensidade média em 1640 cm^{-1} é

atribuída à deformação angular simétrica da ligação O-H de água, confirmando a presença de água na estrutura [62]. Uma banda de intensidade forte é observada em 1000 cm^{-1} referente a estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al das lamelas tetraédricas e octaédricas, e duas de intensidade fraca em 748 e 680 cm^{-1} referentes a vibrações de deformação Al-OH e Al-O respectivamente. E a banda de intensidade média em 460 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação Si-O dos grupos $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ [63].

Os dados dos modos vibracionais e respectivas atribuições estão mostrados resumidamente na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Principais bandas de absorção da na região do infravermelho da vermiculita.

Número de ondas / cm^{-1}	Atribuições
3447	δ axiais de O-H dos grupos SiO-H, H_2O
1640	δ angular de O-H
1000	ν assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al
748	ν angular de Al-OH e Al-O
480	δ de Si-O do grupo Si_2O_5

3.2 Híbridos Vermiculita-aminas alifáticas cíclicas

3.2.1 Isotermas

3.2.1.1 Isotermas de tempo

O objetivo de se determinar as isotermas de tempo é verificar o tempo ótimo de reação, ou seja, tempo a partir do qual a quantidade de amina adsorvida atinge o equilíbrio. O tempo de reação é de suma

importância, pois quando se faz reações com um tempo abaixo daquele do equilíbrio pode-se obter resultados abaixo da capacidade máxima de adsorção. Tempos de reações superiores ao de equilíbrio podem ocasionar o processo de dessorção, no qual aminas são desprendidas da superfície da vermiculita. Foram utilizados os tempos de 12, 24, 36, 48 e 72 horas de contato entre as soluções aquosas de piperidina (PPDA) e piperazina (PPZA), ambas $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. As isotermas estão apresentadas na Figura 3.3, na qual se pode observar um tempo ótimo de reação de 48 horas, com N_f de 0,95 e 0,71 mmol g^{-1} para PPDA e PPZA, respectivamente.

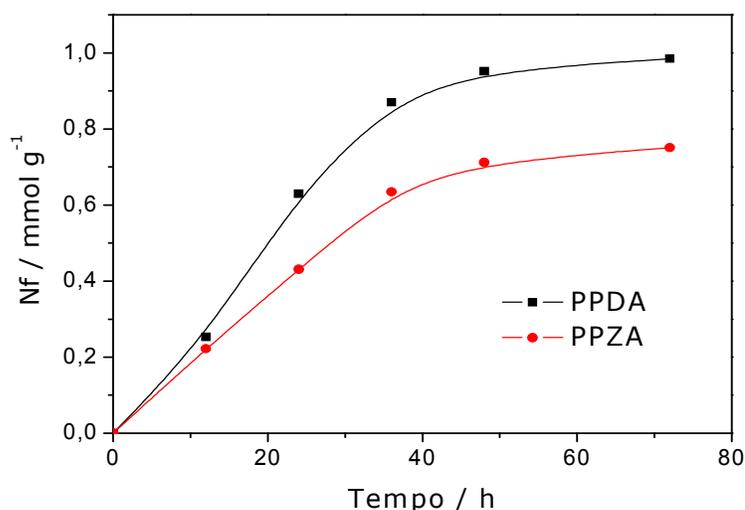


Figura 3.3. Isotermas de tempo das aminas alifáticas cíclicas em vermiculita a 298 K e a 1 atm.

3.2.1.2 Isotermas de concentração

Após a obtenção dos dados referentes ao tempo, a influência da concentração na faixa de 10^{-2} a $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ das soluções aquosas das aminas foi analisada. Desta forma, soluções das aminas foram colocadas em contato com vermiculita por um período de 48 horas a 298 K e sob agitação contínua.

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram as isotermas de intercalação e as suas formas linearizadas para os processos de interações das aminas PPDA e PPZA em vermiculita, mostrando o ajuste da equação modificada de Langmuir.

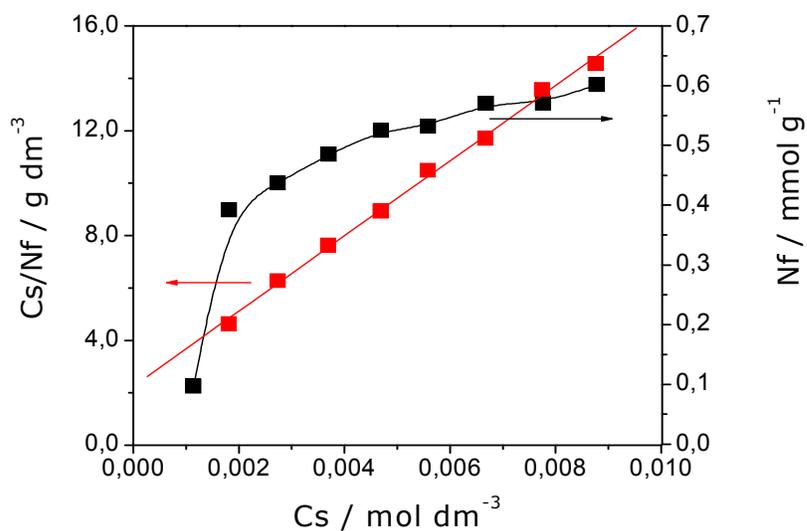


Figura 3.4. Isoterma de intercalação de Ver/PPDA e sua linearização a 298 K e 1 atm.

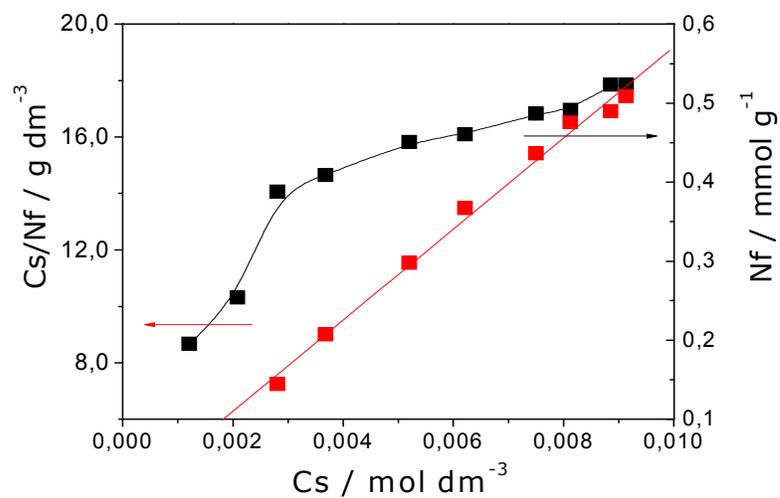


Figura 3.5. Isoterma de intercalação de Ver/PPZA e sua linearização a 298 K e 1 atm.

A linearização das isotermas de intercalação permite obter os coeficientes linear e angular da reta, bem como os valores de N_s e b . E a partir de b , a constante de equilíbrio do processo pode ser mensurada através da Equação 11:

$$K = \frac{bd}{M} \quad (11)$$

Onde, d e M são densidade e massa molecular do solvente, respectivamente.

Seguindo o modelo em monocamada, através da constante de equilíbrio, K , se pode avaliar a espontaneidade dos processos de intercalação com a energia livre padrão, ΔG° , associada à equação de Gibbs:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (12)$$

Sendo,

R = constante dos gases idéias;

T = temperatura absoluta.

Os resultados do ajuste ao modelo de Langmuir encontram-se resumidos na Tabela 3.3, em que se observa um bom ajuste através dos coeficientes de correlação para ambas as aminas em um sistema heterogêneo. Os valores de N_f obtidos pelo método de batelada e os de N_s calculados, seguiram a mesma tendência, apresentando comportamentos muito próximos. Observa-se também um processo de intercalação mais favorável para PPDA. Este fato pode ser explicado considerando que ocorre a interação de um único centro básico com os centros ácidos dentro do espaço interlamelar da vermiculita, uma vez que PPZA pode interagir através dos dois nitrogênios, o que diminui a quantidade de sítios ácidos quando comparada com PPDA.

Tabela 3.3. Dados das aminas alifáticas cíclicas piperidina (PPDA) e piperizina (PPZA) dando, a quantidade intercalada (Nf), quantidade máxima intercalada (Ns), a constante de equilíbrio (K), energia livre do processo (ΔG°) e os respectivos coeficientes de correlação (R).

Amina	Nf / mmol g⁻¹	Ns / mmol g⁻¹	K x 10⁴	ΔG° / kJ mol⁻¹	R
PPDA	0,61	0,69	3,56	-25,98	0,9986
PPZA	0,52	0,62	2,93	-25,50	0,9962

3.2.2 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) é de suma importância, pois estes resultados habilitam a comparar a razão molar carbono/nitrogênio nas aminas originais e nos sólidos híbridos. Também é possível correlacionar a quantidade de grupos orgânicos intercalados na vermiculita saturada com as aminas, obtida pelos métodos analíticos titulométrico e instrumental. A Tabela 3.4 mostra a quantidade máxima de cada amina intercalada que corresponde à obtida através de análise elementar.

Tabela 3.4. Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), número de grupos intercalados (Nf), e razões molares carbono/nitrogênio (C/N) experimental e teórica de PPDA e PPZA intercaladas em vermiculita.

Sólido	C / %	H / %	N / %	Nf / mmol g⁻¹	C/N (teo)
Ver/PPDA	3,41	1,65	0,80	0,57	4,97 (5,0)
Ver/PPZA	2,46	2,08	1,40	0,50	2,05 (2,0)

Baseado no conteúdo de nitrogênio em ambos sólidos, 0,80 e 1,40 %, a quantidade máxima de mol de amins nos materiais híbridos Ver/PPDA e Ver/PPZA foram 0,57 e 0,50 mmol g⁻¹, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores de Nf obtidos das isotermas de intercalação, 0,61 e 0,52 mmol g⁻¹ para PPDA e PPZA, respectivamente. Identicamente, as razões molares C/N calculada, são muito próximos aos valores teóricos. Isto indica que as moléculas não sofreram alteração estrutural ou quebra durante a formação do híbrido na vermiculita.

Desta forma, de acordo com os dados da análise elementar de CHN, verificou-se que as amins foram intercaladas na vermiculita, sugerindo a efetividade da reação. Além disso, observa-se que a quantidade de grupos orgânicos (Nf) no sólido Ver/PPDA é maior do que no Ver/PPZA, corroborando com a sugestão dada anteriormente, de que a interação de um único centro básico com os centros ácidos da vermiculita é facilitada.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais híbridos Ver/PPDA e Ver/PPZA com quantidades crescentes de amina intercalada. Além das bandas características atribuídas a vermiculita, discutidas anteriormente, se

observa também uma pequena mudança na intensidade de vibração destas e o surgimento de novas bandas de intensidade fraca próxima 2930 e 2859 cm^{-1} relativas à vibração devido a estiramentos assimétricos e simétricos do grupo C-H em ambos os híbridos. A primeira está relacionada à deformação axial assimétrica, em que uma das ligações C-H se contrai e a outra se estende ($\nu_{as}\text{CH}_2$). A segunda está associada à deformação axial simétrica, em que as duas ligações C-H se estendem e se contraem em fase ($\nu_s\text{CH}_2$). A ausência aparente da banda na região de 3350 cm^{-1} relativa ao estiramento dos grupos -NH das aminas, pode ser devido ao seu recobrimento provocado pelas bandas bastante largas dos estiramentos dos grupos -OH da água e dos silanóis. A presença de bandas de intensidades fracas próximas a 1580 e 1450 cm^{-1} correspondem à deformação angular simétrica de NH_2^+ , sugerindo que os grupos amino podem ter sido protonados como resultado de ligação de hidrogênio entre -OH das superfícies da vermiculita e os centros básicos das aminas. Conseqüentemente, essas observações sugerem a interação das aminas com a vermiculita.

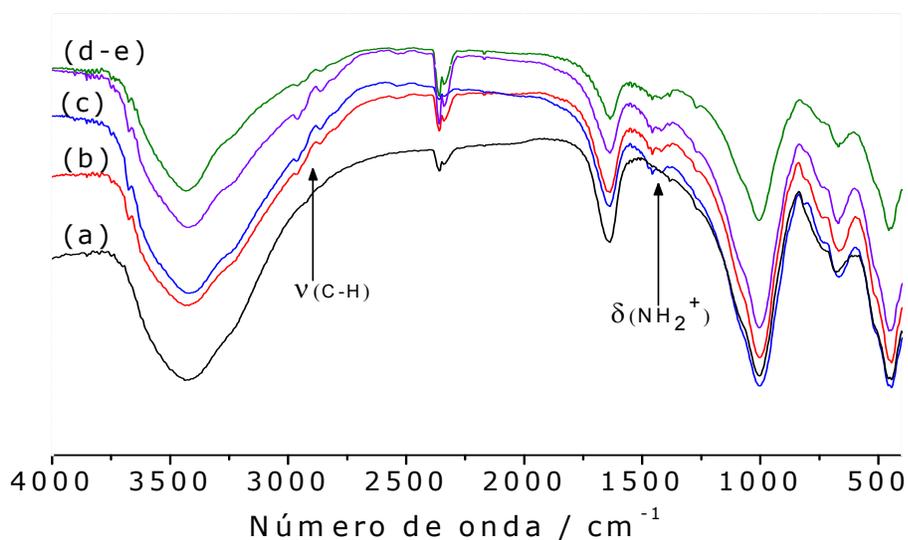


Figura 3.6. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) vermiculita, e do híbrido Ver/PPDA em mmol g^{-1} (b) 0,43; (c) 0,49; (d) 0,53 e (e) 0,61.

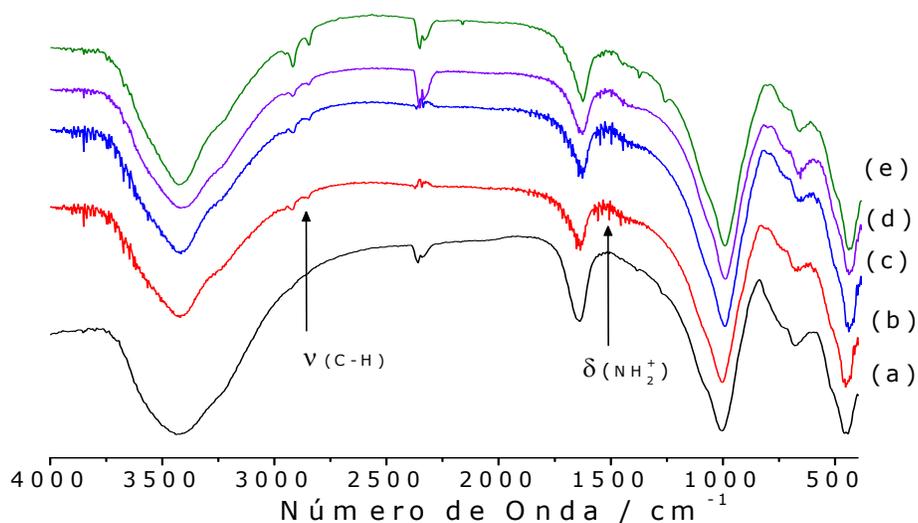


Figura 3.7. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) vermiculita, e do híbrido Ver/PPZA em mmol g^{-1} (b) 0,39; (c) 0,45; (d) 0,49 e (e) 0,52.

3.2.4 Difractometria de Raios-X

As Figuras 3.8 e 3.9 apresentam os difratogramas da vermiculita e dos materiais híbridos Ver/PPDA e Ver/PPZA com quantidades crescentes de amina intercalada.

Nos difratogramas dos materiais intercalados, observa-se que as reflexões apresentadas na amostra original são mantidas, indicando que a cristalinidade do material não se altera drasticamente com a reação de intercalação. Desta forma, sugere-se que o processo de modificação se deu predominantemente nas superfícies externas ao invés do espaço interlamelar.

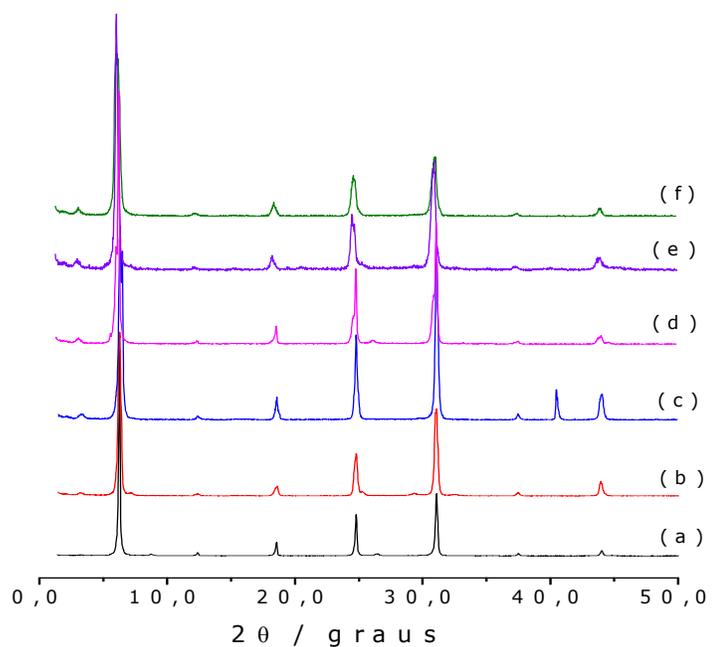


Figura 3.8. Difratomogramas de Raios-X para (a) vermiculita e do híbrido Ver/PPDA em mmol g⁻¹ (b) 0,49; (c) 0,53; (d) 0,56; (e) 0,57 e (f) 0,60.

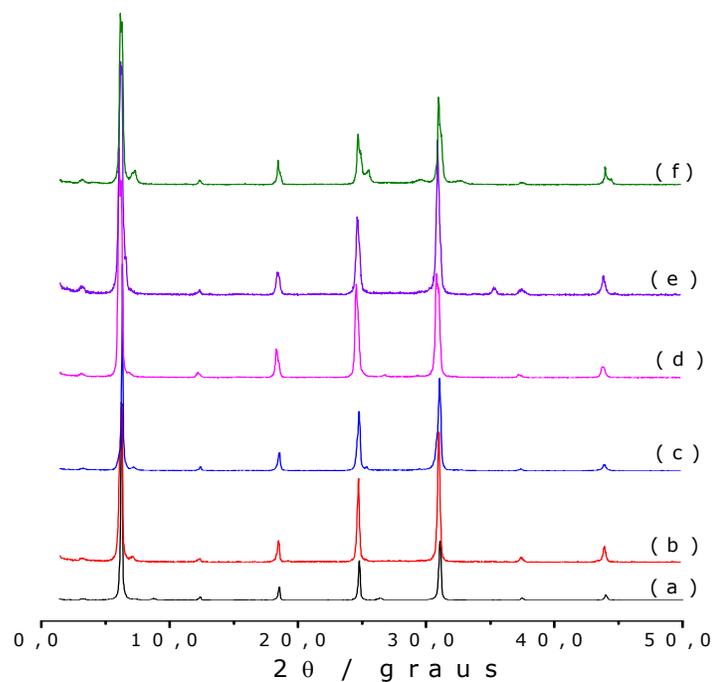


Figura 3.9. Difratomogramas de Raios-X para (a) vermiculita e do híbrido Ver/PPZA em mmol g⁻¹ (b) 0,41; (c) 0,46; (d) 0,48; (e) 0,49 e (f) 0,52.

No caso da piperazina, nos pontos iniciais da isoterma os quais correspondem a uma quantidade limitada de amina intercalada não há quase diferença nos valores de d , conforme indica o parâmetro D definido pela Equação 13.

$$D = 1400 - d \quad (13)$$

Em que, D está em pm.

No entanto à medida que essa quantidade aumenta há uma diminuição no espaçamento basal do material híbrido em torno de 40 pm, depois essa diferença assume valores negativos (D), que sugerem a expansão da lamela.

Para a piperidina o comportamento observado foi um pouco diferente, havendo contração da lamela em torno de 30 pm em baixa concentração que não é seguido linearmente com o aumento da concentração de amina intercalada. Apenas na concentração mais alta ocorreu expansão em torno de 45 pm. Esses aspectos são melhor visualizados nas Figuras 3.10 e 3.11.

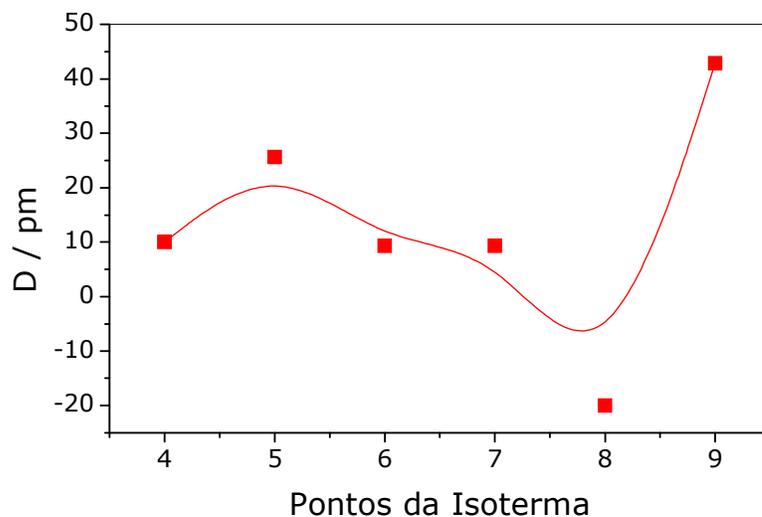


Figura 3.10. Diferença entre as distâncias lamelares da vermiculita original e modificada (D) ao longo de vários pontos da isoterma de intercalação da piperidina.

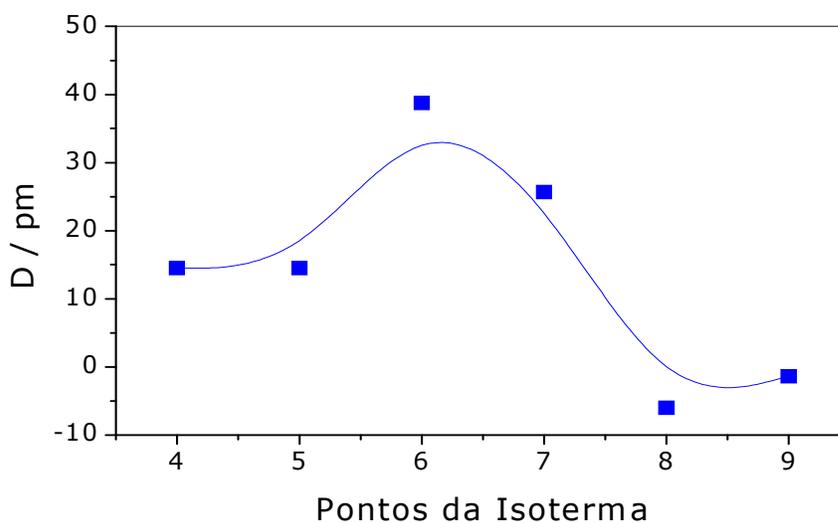


Figura 3.11. Diferença entre as distâncias lamelares da vermiculita original e modificada (D) ao longo de vários pontos da isoterma de intercalação da piperazina.

Esses dois comportamentos distintos sugerem um processo de intercalação complexo de difícil descrição do ponto de vista das

conformações adotadas pelas moléculas das aminas no espaço interlamelar. O que tudo indica é que, nos vários estágios da intercalação, a amina pode estar confinada no espaço adotando diversas posições.

A contração das lamelas da vermiculita deve-se, além das diferentes conformações estruturais adotadas pela amina, à desidratação da matriz hospedeira concomitantemente à entrada do hóspede no retículo.

A influência da umidade na vermiculita saturada com Mg em equilíbrio com uma atmosfera úmida, foi previamente demonstrada que apresenta um espaçamento basal de 1436 pm, este estado apresenta dois planos interlamelares incompletos de moléculas de água como conchas de hidratação ao redor dos cátions trocáveis. A imersão em água aumenta o espaçamento basal para 1481 pm e os dois planos interlamelares de moléculas de água são completados [11].

A desidratação da fase 1436 pm leva a uma fase com espaçamento igual a 1382 pm que corresponde a uma estrutura que contém dois planos de moléculas de água ligeiramente incompletos com um arranjo diferente da de 1436 pm. Ao prosseguir com a desidratação, há uma mudança progressiva de fase para 1159 pm com um único plano de moléculas de água. Finalmente existe ainda uma fase com distância 902 pm que não possui nenhuma molécula de água no espaço interlamelar [11]. A Figura 3.12 mostra as mudanças nas formas da cela unitária e as distâncias interlamelares durante a desidratação da vermiculita.

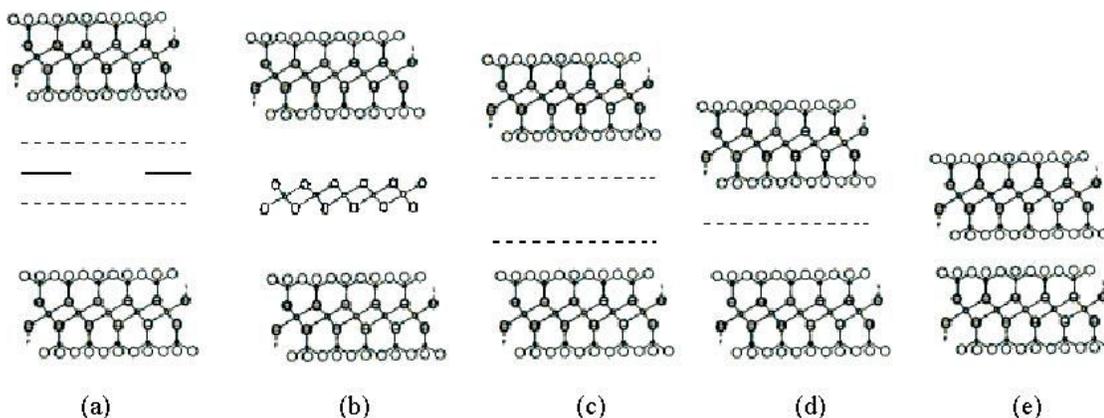


Figura 3.12. Várias fases de hidratação para a vermiculita: (a) 1481 pm, (b) 1436 pm, (c) 1382 pm, (d) 1159 pm e (e) 902 pm.

Outro aspecto pode estar relacionado com a saída de íons sódio, tendo em vista que eles são incapazes de se difundirem sozinhos, mas apenas de forma hidratada retirando boa parte de água em sua saída. De fato, comparando o raio de hidratação do sódio (358 pm) com os comprimentos das cadeias das aminas (480 e 465 pm para piperidina e piperazina, respectivamente) obtidos através do software HyperChem 7.5, pode se deduzir que a saída de íons sódio e a entrada concomitantemente das aminas provoca contração das lamelas, haja visto que o diâmetro do íon hidratado é quase duas vezes maior que o comprimento das aminas. Assim uma menor quantidade de água também seria um fator para a diminuição da distancia interlamelar.

Desta forma, os cátions hidratados interlamelares e o conteúdo de água devem ter sido os agentes responsáveis por terem causado estágios distintos na intercalação com alteração do espaço interlamelar. Durante o progresso da intercalação espera-se que as aminas tenham mudado a conformação de paralela para inclinada entre as lamelas da vermiculita com o grau de desidratação.

3.2.5 Adsorção de metais a diferentes pH

O comportamento da adsorção dos cátions metálicos divalentes, cobre, chumbo, níquel e cobalto foi estudado para a vermiculita sódica saturada com piperidina e piperazina na faixa de pH 1,15-9,00 como mostram as Figuras 3.13 e 3.14.

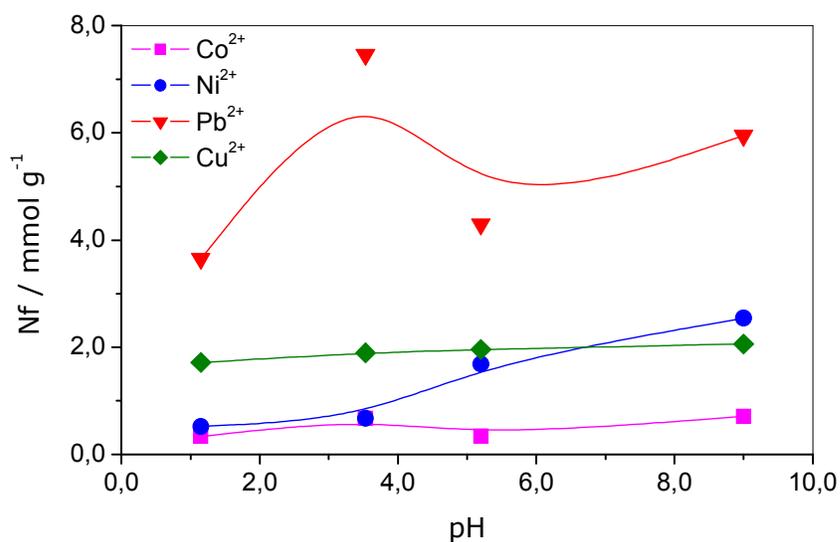


Figura 3.13. Efeito do pH na adsorção dos cátions metálicos de cobalto, níquel, chumbo e cobre em Ver/PPDA a 298 K e 1 atm.

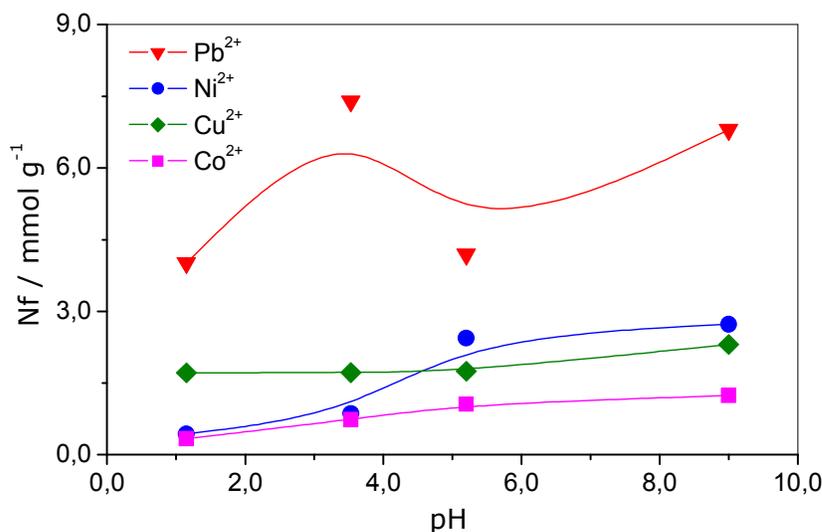


Figura 3.14. Efeito do pH na adsorção dos cátions metálicos de cobalto, níquel, chumbo e cobre em Ver/PPZA a 298 K e 1 atm.

Pode-se observar nas Figuras 3.13 e 3.14 que o perfil de adsorção para ambos os materiais modificados Ver/PPDA e Ver/PPZA nos diferentes pH, seguem um comportamento semelhante quando comparado os mesmos metais.

Comparando a ordem de seletividade de adsorção dos cátions nos diferentes pH, observa-se que em pH ácido a ordem de adsorção em mmol g^{-1} é $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Como os cátions são de mesma valência a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico em solução, e conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Desta forma, quanto maior o raio iônico menor o grau de hidratação e menor o volume de hidratação, assim cátions com raios de hidratação menores tem mais facilidade em atingir os sítios de adsorção.

Em pH alcalino verifica-se que a ordem de adsorção é $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. O motivo de Ni^{2+} ter adsorvido mais do que Cu^{2+} pode ser explicado pelo fato de em pH 9 existir em solução além de Ni^{2+} hidróxidos solúveis que não podem ser desconsiderados [57].

Na tentativa de se avaliar o efeito das reações envolvendo as propriedades da vermiculita modificada na adsorção de cátions em solução aquosa, o mesmo procedimento foi aplicado com a vermiculita, onde os dados de comparação estão mostrados nas Figura 3.15-3.18.

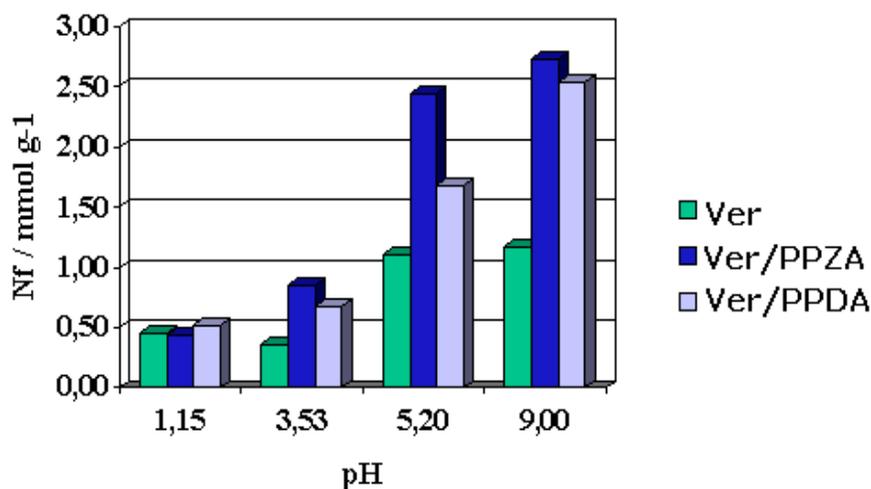


Figura 3.15. Comparação da adsorção de níquel em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.

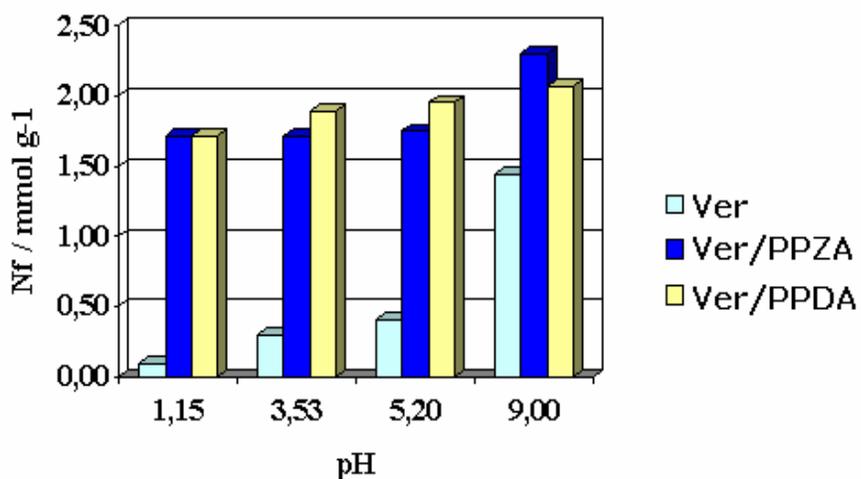


Figura 3.16. Comparação da adsorção de cobre em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.

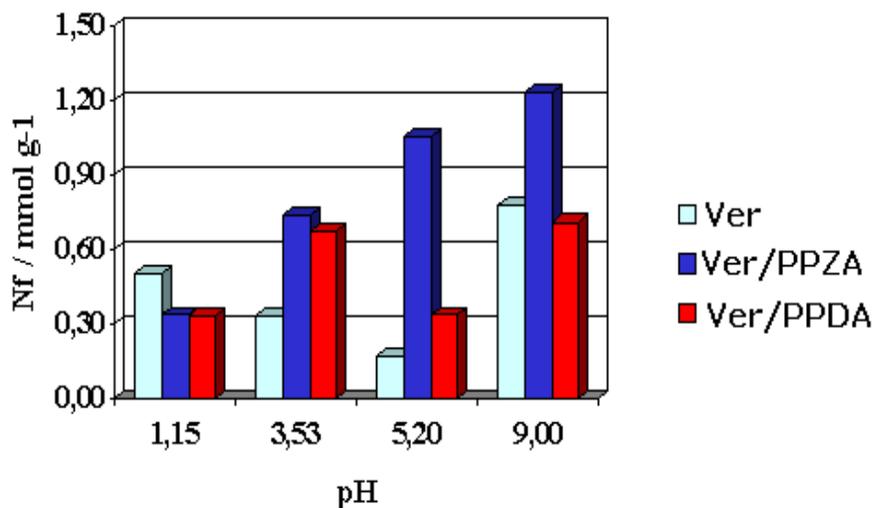


Figura 3.17. Comparação da adsorção de cobalto em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.

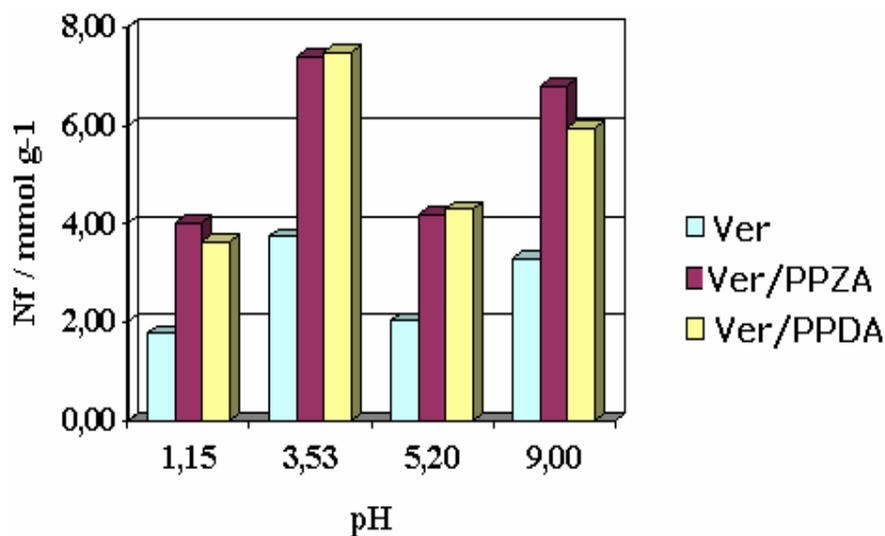


Figura 3.18. Comparação da adsorção de chumbo em vermiculita (Ver), modificada com piperazina (Ver/PPZA) e com piperidina (Ver/PPDA) em vários pH a 298 K e 1 atm.

Como se observa, a capacidade adsortiva é sensivelmente alterada nos três sólidos (Ver, Ver/PPDA e Ver/PPZA), a qual é mais pronunciada em pH 5,2 e 9 do que em valores de pH inferiores, exceto para Pb^{2+} que adsorveu mais em pH 3,53.

O fato da vermiculita apresentar sítios ácidos ($\equiv SiOH$ e $\equiv AlOH$) na superfície, a faz um material de grande potencial para adsorção de cátions metálicos. Desta forma, podem-se sugerir possíveis tipos de mecanismos que podem estar envolvidos na interação entre os íons metálicos (M^{2+}) estudados e a superfície da vermiculita: (1) um processo de troca iônica, no qual os íons M^{2+} substituem os íons Na^+ no espaço interlamelar; (2) adsorção de M^{2+} nos sítios ácidos com liberação simultânea de prótons (H^+). Este mecanismo leva em conta o aumento da adsorção com o aumento do pH. E menos provavelmente (3), substituição de Mg^{2+} nas camadas octaédricas por M^{2+} , poderia ser outro mecanismo que contribui para o fenômeno de adsorção total.

Como observado nas Figuras 3.15 a 3.18, a adsorção da vermiculita modificada é superior a vermiculita sódica para a grande maioria dos metais estudados em todos os pH. Isto pode ser explicado pelo fato da inserção de centros básicos de Lewis através dos grupos aminos. Uma vez que, esses grupos têm forte ação quelante frente a metais de transição devido aos pares de elétrons disponíveis. Daí o fato dos sólidos modificados apresentarem maior capacidade adsortiva do que a vermiculita sódica, como consequência pode-se sugerir que as amins também podem ter sido intercaladas nas formas neutras, uma vez que nas formas neutras os pares de elétrons estão disponíveis para complexar os cátions metálicos.

Outro comportamento importante observado é que o sólido Ver/PPZA apresenta maior capacidade adsortiva quando comparado com o Ver/PPDA, isso porque foi modificado com piperazina que tem dois centros básicos de Lewis, disponíveis para interagir, enquanto que o sólido Ver/PPDA tem apenas um grupo amino.

A Figura 3.19 apresenta um esquema que sugere a formação de complexos entre as moléculas das aminas e os cátions metálicos no espaço interlamelar da vermiculita.

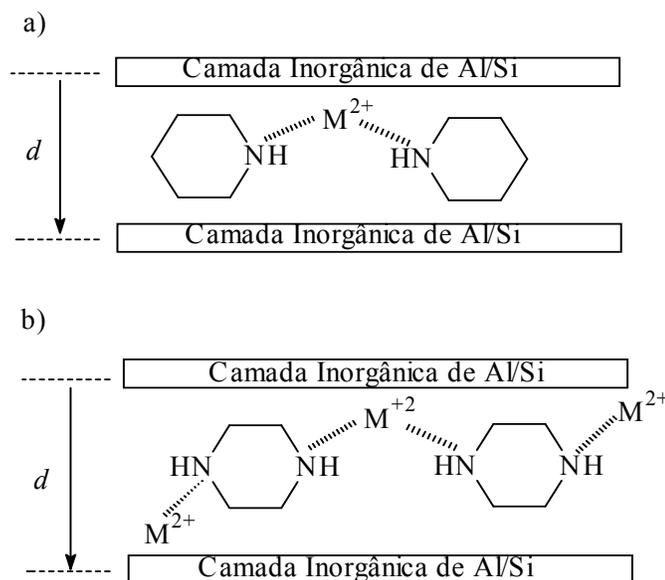


Figura 3.19. Sugestão de possíveis complexos interlamelares metálicos com centros básicos nitrogenados na vermiculita modificada com a) piperidina e b) piperazina.

3.3 Híbridos vermiculita-alquilaminas

Com o intuito de ter mais informações sobre interações vermiculita/aminas, este item traz a investigação dos efeitos termodinâmicos originados das interações entre vermiculita e as aminas alifáticas etilamina, butilamina e hexilamina em solução aquosa, determinados após toda a caracterização dos materiais modificados.

3.3.1 Isothermas de concentração

As isothermas das aminas com vermiculita foram determinadas por titulação potenciométrica ácido-base como mostram as isothermas na Figuras 3.20 a 3.22.

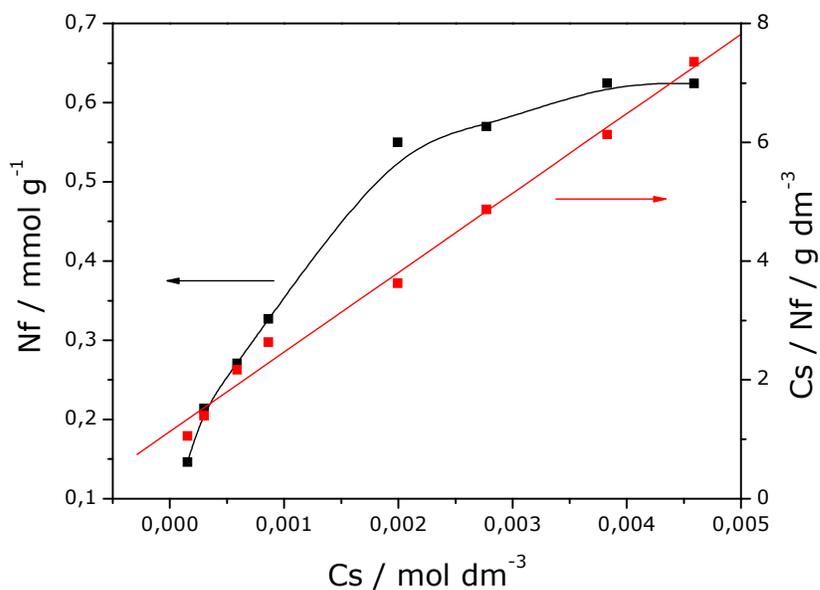


Figura 3.20. Isotherma de intercalação de Ver/ETIL e sua linearização a 298 K e 1 atm.

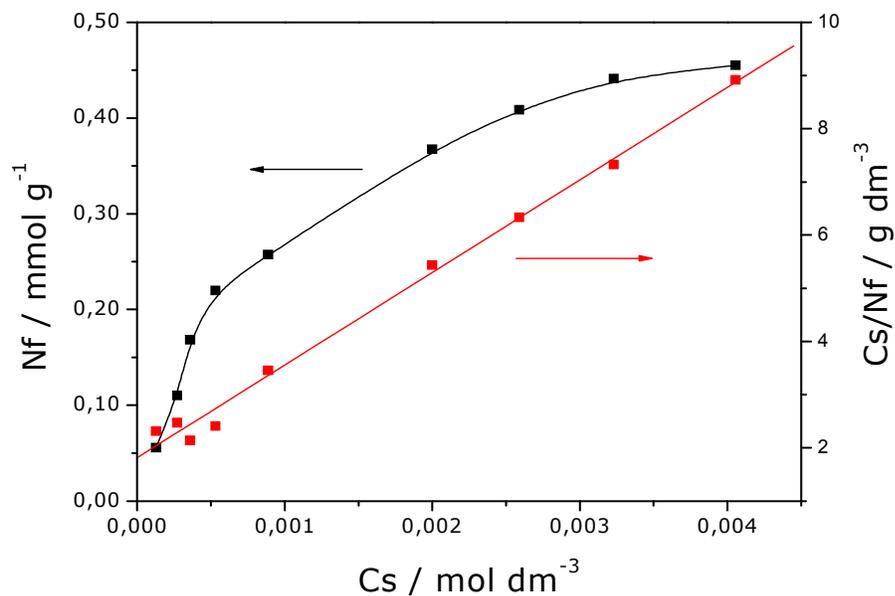


Figura 3.21. Isotherma de intercalação de Ver/BUTIL e sua linearização a 298 K e 1 atm.

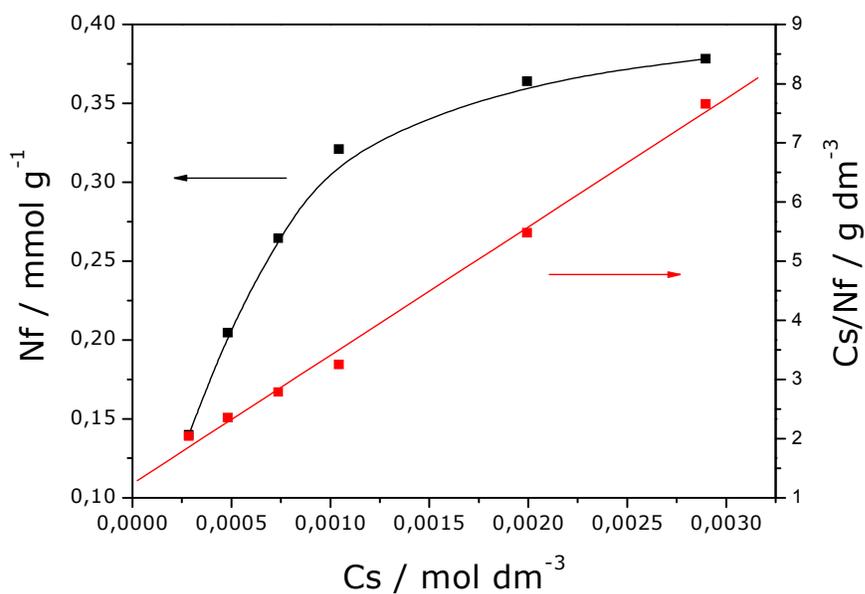


Figura 3.22. Isotherma de intercalação de Ver/HEXIL e sua linearização a 298 K e 1 atm.

Após o período de 48 h as quantidades máximas de aminas intercaladas foram 0,62, 0,46 e 0,38 mmol g⁻¹ para etil-, butil- e hexilamina, respectivamente. Os valores diminuem à medida que a cadeia carbônica aumenta, indicando que ocorre menor interação com aminas maiores.

Os dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir, mostram um razoável coeficiente de correlação, obtidos das linearizações das isotermas. Os valores de N_f obtidos pelo método de batelada e os de N_s calculados, seguiram a mesma tendência, apresentando comportamentos muito próximos. Estes dados estão resumidos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Valores experimentais de N_f e os parâmetros N_s , b e R resultantes de equação modificada de Langmuir aplicada a interação das aminas acíclicas e vermiculite em solução aquosa.

$CH_3(CH_2)_nNH_2$	$N_s /$ $mmol\ g^{-1}$	$N_f /$ $mmol\ g^{-1}$	$b /$ $dm^3\ mol^{-1}$	R
n = 1	0,75	0,62	1183	0,9953
n = 2	0,57	0,46	958	0,9966
n = 3	0,46	0,38	1757	0,9973

A quantidade de amina intercalada (N_f) dentro do espaço interlamelar se correlacionou linearmente com os comprimentos das moléculas orgânicas (L), conforme a equação ($N_f = 0,71 - 3,26L$, $R^2 = 0,9604$), como mostra a Figura 3.23. Baseado neste resultado é sugerido que a orientação das cadeias orgânicas dentro do espaço interlamelar seja um efeito preponderante neste tipo de processo. Além disso, efeitos estéreo podem estar envolvidos, uma vez que o aumento da cadeia das aminas podem impedir ou diminuir as interações das mesmas com a vermiculita.

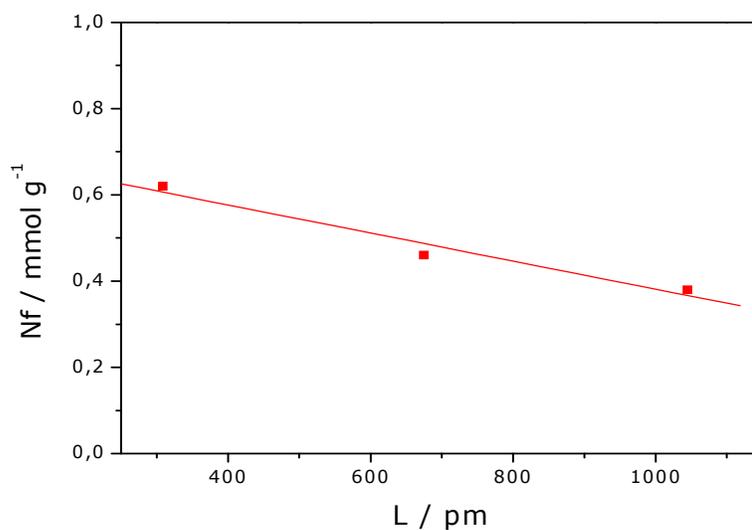


Figura 3.23. Correlação entre a quantidade máxima de amina intercalada dentro do espaço lamelar da vermiculita com o comprimento de cadeia orgânica.

Outra correlação importante dos dados obtidos é a relação entre a quantidade de amina intercalada e o pK_a . Observa-se na Figura 3.24 que a quantidade de amina intercalada aumenta exponencialmente com o aumento do pK_a das aminas. Este comportamento nos leva a sugerir que as aminas podem ter sido protonadas em solução por transferência de prótons após reação com água. Isso porque o pH das soluções é aproximadamente uma ou duas unidades menores que o pK_a das aminas, como mostra a Tabela 3.6. Esses dados sugerem que em solução têm-se também espécies protonadas [28, 30].

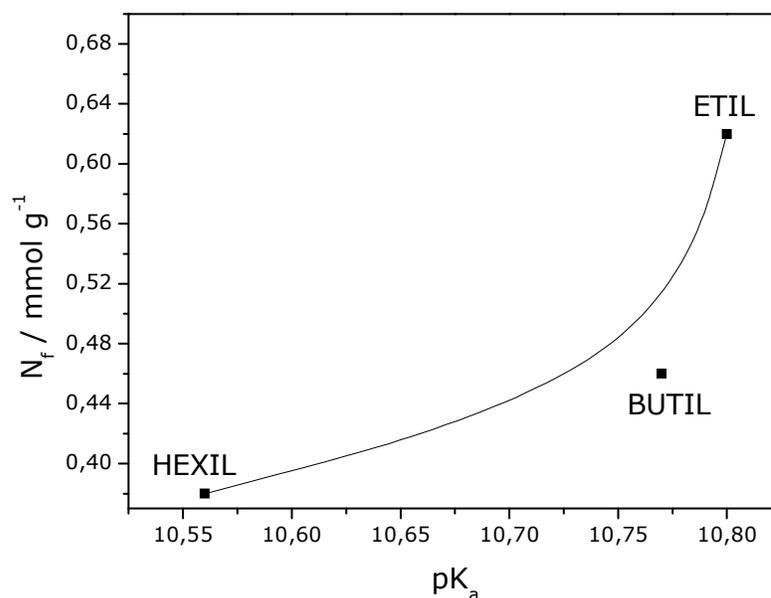


Figura 3.24. Correlação entre a quantidade máxima de amina intercalada em vermiculita com o pK_a .

Tabela 3.6. Dados dos pK_a e pH das aminas acíclicas em solução aquosa.

Aminas	pK_a	pH
Etil	10,80	6,30
Butil	10,77	9,00
Hexil	10,56	8,20

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para vermiculita e para os materiais híbridos estão apresentados na Figura 3.25. As bandas características de absorção referentes à vermiculita sódica e as modificadas apresentam uma grande similaridade. Porém, a discussão segue apenas para as bandas que caracterizam as modificações, uma vez que, as referentes à vermiculita foram discutidas anteriormente.

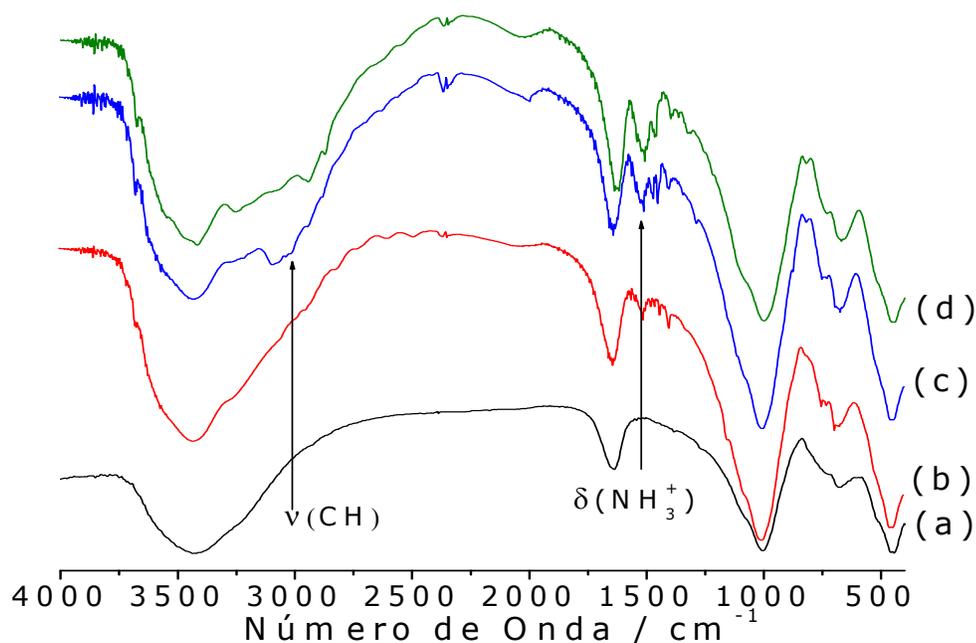


Figura 3.25. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) vermiculita, e dos híbridos (b) Ver/ETIL, (c) Ver/BUTIL e Ver/HEXIL.

Para os materiais híbridos pode se observar o surgimento de novas bandas de intensidade fraca próxima 3013 e 2936 cm^{-1} relativas à vibração devido estiramentos assimétricos e simétricos do grupo C-H nos três híbridos. A primeira está relacionada à deformação axial assimétrica (as) dos grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metilenos ($-\text{CH}_2-$), em que as ligações C-H contraem-se e estendem-se fora de fase ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ e $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$). A segunda está associada à deformação axial simétrica (a), em que as ligações C-H se estendem e se contraem em fase ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ e $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$). A ausência aparente da banda na região de 3350 cm^{-1} relativa ao estiramento dos grupos $-\text{NH}$ das aminas, pode ser devido ao seu recobrimento provocado pelas bandas bastante largas dos estiramentos dos grupos $-\text{OH}$ da água e dos silanóis. A presença de bandas de intensidades fracas na região de 1520 cm^{-1} correspondem à deformação angular simétrica de NH_3^+ , sugerindo que os grupos aminos ($-\text{NH}_2$) podem ter sido protonados do resultado da

interação de ligação de hidrogênio com -OH da superfície da vermiculita. As vibrações de deformação angular simétrica e assimétrica (δCH_3 e δCH_2) dos grupos metilas (-CH₃) e metilenos (-CH₂-) são observados na região de 1375 a 1450 cm⁻¹. Desta forma, essas observações sugerem que os processos interativos possam ser descritos também como uma típica reação ácido-base envolvendo grupos hidroxilas da superfície da vermiculita e os grupos -NH₂ das aminas acíclicas.

3.3.3 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X para vermiculita sódica e modificada com aminas acíclicas são mostrados na Figura 3.26, em que o espaçamento basal da vermiculita de origem é 1400 pm.

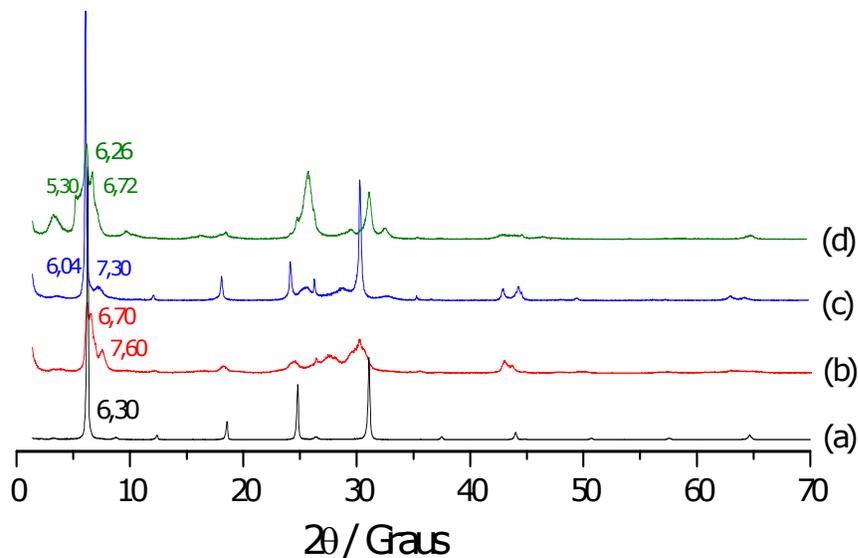


Figura 3.26. Difractogramas de Raios-X para (a) vermiculita sódica e modificada com (b) etil-, (c) butil- e (d) hexilamina.

Pode se observar que após a intercalação das aminas em vermiculita, houve um aumento e um decréscimo simultâneo do espaçamento basal da mesma, como mostra a Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Dados do espaçamento basal (d) para vermiculita e suas formas modificadas com etil-, butil- e hexilamina.

Sólidos	2θ	D / pm
Ver	6,30	1400
Ver/ETIL	6,70	1318
	7,60	1161
Ver/BUTIL	6,04	1461
	7,30	1209
Ver/HEXIL	5,30	1666
	6,26	1410
	6,72	1314

Baseado nestes resultados parece que um processo complexo pode ter acontecido, envolvendo a formação de uma mistura de sólidos lamelares, como tipicamente foi observado para uma outra série de filossilicatos [56]. Quando etilamina foi intercalada em vermiculita, o resultado foi a contração do espaçamento basal com relação a vermiculita. Pelo contrário, hexilamina causou o maior aumento do espaçamento basal, quando comparada com as demais. Contudo, o aumento e a contração da distância interlamelar depende do comprimento de cada monoamina (como ilustrado na Figura 3.27) e das situações em que elas são melhor acomodadas em diferentes posições.

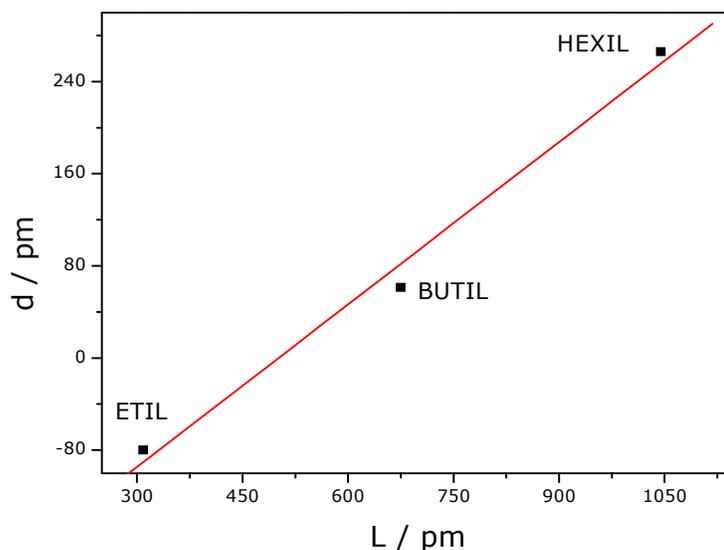


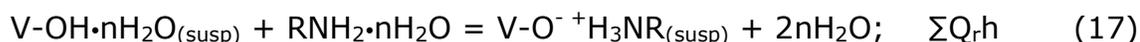
Figura 3.27. Correlação entre o comprimento da cadeia orgânica das alquilaminas e os espaçamentos basais da vermiculita.

Os espaçamentos basais indicam uma conformação planar para o caso de moléculas de butilamina. Uma vez que ocorreu um pequeno aumento do espaçamento basal (61 pm). A acomodação na posição inclinada para hexilamina parece ser a mais plausível, uma vez que foi obtido o valor mais baixo de intercalação devido à cobertura dos grupos hidroxilas da superfície lamelar, obstruindo assim a ligação da amina. O comportamento atípico para a molécula etilamina está de acordo com a desidratação da vermiculita concomitantemente com o processo de intercalação, devido ser a menor amina, como foi observado para moléculas de diaminas [50].

3.3.4 Titulações calorimétricas

Com o objetivo de obter uma melhor compreensão dos processos interativos buscou-se as determinações das propriedades termodinâmicas desses sistemas pelo método de titulações calorimétricas na interface

sólido-líquido, devido as interações energéticas ácido-base. Para este propósito a entalpia líquida de reação requer três séries de medidas independentes. Estas medidas estão representadas pelas Equações 14-17.

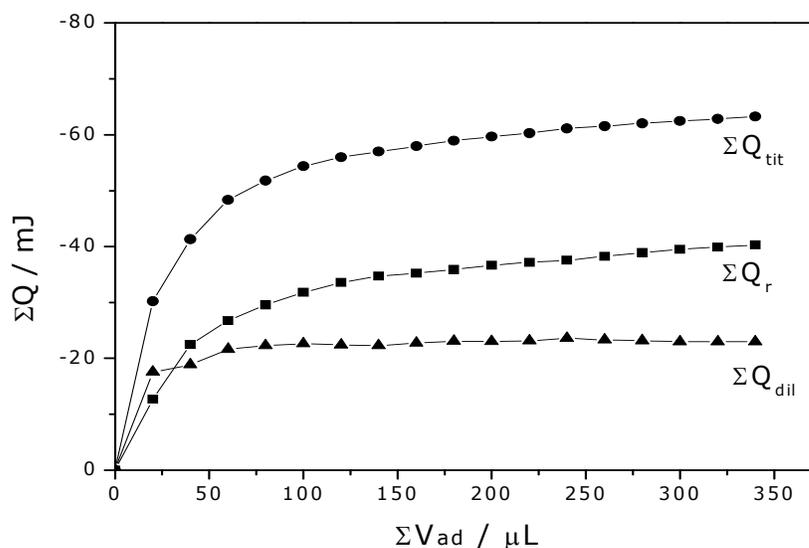


Em que $V-OH_{(susp)}$ é a vermiculita em suspensão e RNH_2 são as alquilaminas.

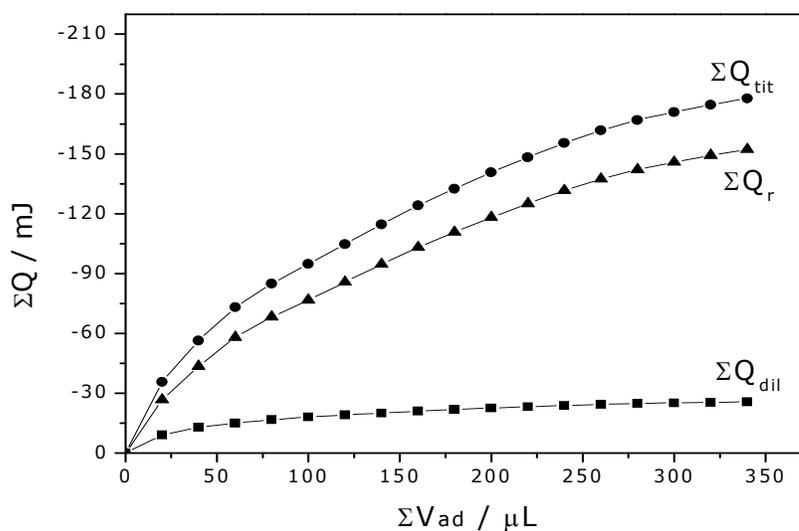
As quatro reações representam as medidas calorimétricas individuais como ilustrado na Figura 3.28a-b. O efeito térmico de interação resultante da titulação calorimétrica ($\Sigma \Delta_r h$) foi obtido a partir da subtração, ponto a ponto, entre as curvas dos efeitos térmicos de titulação e diluições, de modo a obter as entalpias de interação, a partir da Equação 18.

$$\Sigma \Delta_r h = \Sigma Q_{tit}h - \Sigma Q_{dil}h - \Sigma Q_{hid}h \quad (18)$$

Neste processo os efeitos térmicos de hidratação da vermiculita ($\Sigma Q_{hid}h$) foram nulos.



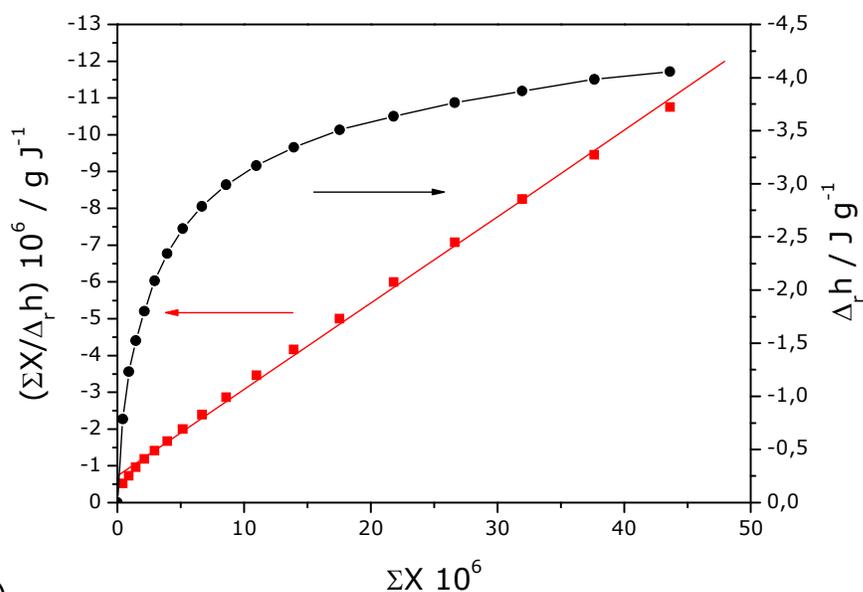
(a)



(b)

Figura 3.28. Titulações calorimétricas em suspensão de (a) 0,02813 e (b) 0,02905 g de vermiculita em $2,0 \text{ cm}^3$ de água com $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de solução de (a) butil- e (b) hexilamina no mesmo solvente a $298 \pm 0,02 \text{ K}$. Os pontos experimentais representam o somatório dos efeitos térmicos da titulação da amina ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e o efeito térmico líquido da interação ΣQ_r , ΣQ e ΣQ_{ad} são os valores do somatório do efeito térmico detectado e o volume total injetado de solução de amina, respectivamente.

Desta forma, após o ajuste ao modelo de tratamento de dados, pode-se determinar a variação de entalpia integral ($\Delta_{\text{int}}H$) para formação de monocamada ($\Delta_{\text{mon}}H$). A partir dos dados obtidos da titulação, outros parâmetros a respeito dos equilíbrios envolvidos na reação podem ser estimadas, como por exemplo, a constante de equilíbrio. O gráfico de $\Delta_r h$ em função da fração molar de amina, dá os coeficientes angular e linear que determina $\Delta_{\text{int}}H$ e K , respectivamente, como mostra a Figura 3.29.



(a)

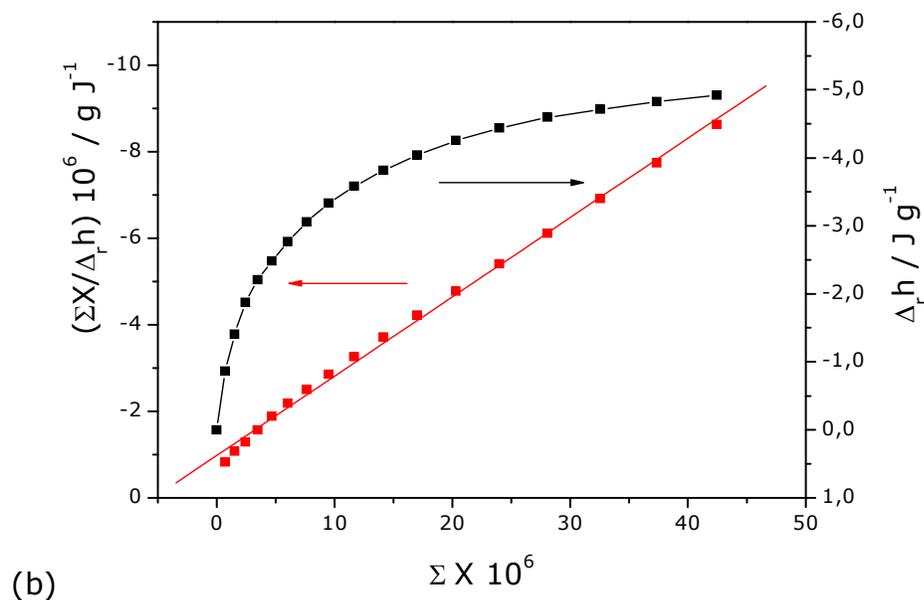


Figura 3.29. Isotermas de entalpia integral de interação ($\Delta_r h$) versus fração molar (X) de amina, obtida da titulação calorimétrica de vermiculita em $2,0 \text{ cm}^3$ de água, com $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de solução de (a) etil- e (b) hexilamina no mesmo solvente a $298 \pm 0,02 \text{ K}$. As linhas retas são as formas linearizadas das isotermas.

Os dados termodinâmicos para os processos interativos das aminas com vermiculita são apresentados na Tabela 3.8. Sendo que os mesmos representam os efeitos interativos ácido-base entre a superfície da vermiculita e as aminas. Isto se deve à existência de centros ácidos na superfície do argilomineral que são capazes de interagir com os centros básicos nitrogenados das aminas, como sugerido pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Tabela 3.8. Dados termodinâmicos de interação de vermiculita e alquilaminas em solução aquosa a $298 \pm 0,02$ K.

$CH_3(CH_2)_nNH_2$	$-\Delta_{mon}H /$ $KJ mol^{-1}$	$-\Delta_{int}H /$ $KJ mol^{-1}$	$-\Delta G /$ $KJ mol^{-1}$	$\Delta S /$ $KJ mol^{-1} K^{-1}$
n = 1	$4,78 \pm 0,005$	$7,72 \pm 0,03$	$30,5 \pm 0,3$	77 ± 1
n = 3	$0,72 \pm 0,0003$	$1,9 \pm 0,01$	$38,1 \pm 0,1$	121 ± 1
n = 5	$5,46 \pm 0,007$	$14,72 \pm 0,06$	$30,1 \pm 0,3$	52 ± 1

Pode-se observar que os dados entálpicos exotérmicos sugerem uma reação favorável ácido-base envolvendo os grupos –OH da superfície externa e interna (espaço interlamelar) e os centros básicos nitrogenados das aminas. Da constante de equilíbrio, os valores da energia livre de Gibbs foram calculados, os quais sugerem um comportamento espontâneo para os sistemas considerados. Os valores entrópicos positivos são consistentes com o aumento no número de espécies livres após reação. Como a interação acontece em água, as moléculas do solvente ou das aminas podem se separar da vermiculita com o desenvolver da reação. Assim, a matriz inorgânica em suspensão é solvatada por moléculas de água que são deslocadas para solução à medida que a reação acontece. O mesmo comportamento acontece com os nitrogênios ativos solvatados das aminas que liberam moléculas de água ao meio depois da interação. Assim, a contribuição total destas moléculas de água livre no meio pode causar um aumento na entropia.

Um comportamento atípico foi observado para butilamina, com a obtenção de um valor mais baixo de entalpia (Figura 3.28a e Tabela 3.9), contrastando com altos valores de energia livre de Gibbs e entropia. Estes dados sugerem um mecanismo diferente de interação entre butilamina e vermiculita, possivelmente envolvendo a formação de multicamada. Por outro lado, este processo foi acompanhado por alta energia de entropia em virtude do deslocamento de moléculas de água através da formação de multicamadas. Em outras palavras, o processo é mais favorável

através de contribuições entrópicas que entálpicas. A entalpia mais baixa pode ser resultado de uma conformação diferente de cadeia orgânica que não é favorável ao acesso dos sítios ácidos da vermiculita.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

4.0 CONCLUSÕES

Vermiculita sódica, um aluminossilicato lamelar expansível foi utilizada como matriz hospedeira para aminas alifáticas cíclicas (piperidina e piperazina) e acíclicas (etilamina, butilamina e hexilamina). Os materiais híbridos obtidos foram caracterizados por diversas técnicas para comprovar a efetividade das interações. Os sólidos modificados com as aminas alifáticas cíclicas foram aplicados como adsorventes para os cátions metálicos divalentes cobre (II), cobalto (II), níquel (II) e chumbo (II) a diferentes pH.

De acordo com as caracterizações e determinações calorimétricas, pode-se concluir que:

1. Através da composição química, difratometria de Raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a vermiculita utilizada é um argilomineral de estrutura bem organizada e rica nos elementos Si, Al e Mg.
2. O tempo ótimo de reação da vermiculita com as aminas piperidina e piperazina foi de 48 h, sendo as quantidades máximas intercaladas obtidas pelas isotermas de concentração de 0,61 e 0,52 mmol g⁻¹ de piperidina e piperazina, respectivamente.
3. A efetividade da modificação da vermiculita com as aminas cíclicas foi comprovada por CHN, indicando que as moléculas não sofreram alteração estrutural ou quebra durante a formação do híbrido.
4. Os espectros na região do infravermelho corroboram com a análise de CHN, ao apresentar bandas de absorção características de C-H e de deformação angular da ligação N-H dos grupos NH₂⁺, o que sugere que as aminas também interagiram de forma protonadas.

5. Os sólidos Ver/PPDA e Ver/PPZA mostraram-se melhores adsorventes para cátions metálicos divalentes do que a vermiculita sódica. Sendo mais efetivos em pH alcalino, onde a quantidade de retenção seguiu a seguinte ordem: $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$.
6. Para a vermiculita modificada com as alquilaminas, as quantidades máximas de adsorção foram 0,62, 0,46 e 0,38 mmol g⁻¹ para Etil-, Butil- e Hexilamina, respectivamente. Isso indica que ocorre menor interação com aminas maiores.
7. A difratometria de Raios-X sugere um processo complexo de intercalação, em que o aumento e a contração da distância interlamelar depende do comprimento e das diversas conformações em que as aminas podem ser acomodadas no espaço interlamelar.
8. Através da técnica de IV e dos valores pK_a verifica-se que a inserção das moléculas se dá nas formas protonadas e neutras. Essas interações podem ser eletrostáticas, que ocorrem da troca iônica de íons sódio com as aminas protonadas e também das interações de ligação de hidrogênio com as superfícies da vermiculita.
9. Das titulações calorimétricas observou-se dados termodinâmicos favoráveis como, valores entálpicos exotérmicos, energia livre de Gibbs negativa e entropia positiva para as interações entre vermiculita e as aminas acíclicas

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações, *Quim. Nova*, **28: 281, 2005.**
- [2] KIM, M-R. et al, Writing-erasing properties and characterizations of hybrid materials based on disperse red by sol-gel process, *Dyes and Pigm.*, **70: 171, 2006.**
- [3] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. and Eng. R-Reports*, **28: 1, 2000.**
- [4] FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. J., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos, *Quím. Nova*, **5, 26: 700, 2003.**
- [5] NUNES, L. M.; AIROLDI, C., Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação, *Quim. Nova*, **24: 799, 2001.**
- [6] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. and Eng. R-Reports*, **28: 1, 2000.**
- [7] SANTOS, P. S., *Ciência e tecnologia de argilas*. 5. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1992. V. 5
- [8] LEE, J. D., *Química inorgânica não tão consisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. P. 123-126
- [9] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S., Argilas

- especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Quím. Nova*, **30: 146, 2007.**
- [10] CARRADO, K. A. Clay structure, surface acidity and catalysis. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New York: Marcel Dekker, 2004. P. 1-38
- [11] FONSECA, M. G. et al, Tg and dsc as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation, *J. Therm. Anal. Cal.*, **87: 783, 2007.**
- [12] RAY, S. S.; BOUSMINA, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Progres. in Mater. Sci.*, **50: 962, 2005.**
- [13] BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G., Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F. et al, *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. P. 19-86
- [14] MAQUEDA, C. et al, Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite, *J. Phys. Chem. Solids*, **68: 1220, 2008.**
- [15] HELLER-KALLAI, L., Thermally modified clay minerals. In: BERGAYA, F. et al. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. P. 289-308
- [16] BALEK, V. et al, Thermal behaviour of ground vermiculite, *J. Therm. Anal. Cal.*, **88: 819, 2007.**
- [17] STYLIANOU, M. A. et al, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as

- adsorbents, *Desalination*, **215: 133, 2007.**
- [18] SHAO, K., Self-assembly of polymer and molybdenum oxide into lamellar hybrid materials, *J. Colloid Interface Sci.*, **230: 445, 2008.**
- [19] KOOLI, F. et al, Effect of pillared clays on the hydroisomerization of n-heptane, *Catal. Today*, **131: 244, 2008.**
- [20] RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; ARANDA, P., Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids, *J. Mater. Chem.*, **15: 3650, 2005.**
- [21] CHANG, M. Y.; KAO, H. C.; JUANG, R. S., Thermal inactivation and reactivity of β -glucosidase immobilized on chitosan-clay composite, *Inter. J. Biol. Macromol.*, **43: 48, 2008.**
- [22] WIBOWO, A. C. et al, Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties, *Comp.: Part A*, **37: 1428, 2006.**
- [23] FURNARE, L. J.; VAILIONIS, A.; STRAWN, D. G., Molecular-level investigation into copper complexes on vermiculite: Effect of reduction of structural iron on copper complexation, *J. Colloid Interface Sci.*, **289: 1, 2005.**
- [24] BRIGATTI, M. F. et al, Adsorption of $[\text{Al}(\text{Urea})_6]^{3+}$ and $[\text{Cr}(\text{Urea})_6]^{3+}$ complexes in the vermiculite interlayer, *Appl. Clay Sci.*, **30: 21, 2005.**
- [25] LIU, P., Polymer modified clay minerals: A review, *Appl. Clay Sci.*, **38: 67, 2007.**

- [26] KATO, R. et al, Interfacial interactions in polymer-layered silicate nanocompósitos, *Langmuir*, **21: 1943, 2008.**
- [27] XU, J. et al, Preparation of poly(propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation, *Eur. Polym. J.*, **41: 881, 2005.**
- [28] RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; SERRATOSA, J. M., Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New york: Marcel dekker, 2004. P. 91-154
- [29] HEINZ, H. et al, Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, lead group structure, and cation exchange capacity, *Chem. Mater.*, **19: 59, 2007.**
- [30] MCLAUHLIN, A. R.; THOMAS, N. L., Preparation and characterization of organoclays based on an amphoteric surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, **321: 39, 2008.**
- [31] WILLIAMS-DARYN, S.; THOMAS, R. K., The intercalation of a vermiculite by cationic surfactants and its subsequent swelling with organic solvents, *J. Colloid Interface Sci.*, **255: 303, 2002.**
- [32] OSMAN, M. A., Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio, *J. Mater. Chem.*, **16: 3007, 2006.**
- [33] MARTYNKOVÁ, G. S. et al, Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, **313: 281, 2007.**

- [34] MARRAS, S. I. et al, Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: the role of amphiphilic organic cation concentration, *J. Colloid Interface Sci.*, **315: 520, 2007.**
- [35] ZHU, L. et al, Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA–montmorillonite hybrids, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, **304: 41, 2007.**
- [36] PARBHAKAR, A. et al, Adsorption of l-lysine on montmorillonite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, **307: 142, 2007.**
- [37] TARTAGLIONE, G.; TABUANI, D.; CAMINO, G., Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, **107: 161, 2008.**
- [38] GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L., Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, *Appl. Clay Sci.*, doi:10.1016/j.clay.2008.04.006
- [39] FONSECA, M. G. et al, Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, *J. Therm. Anal. Cal.*, **87: 771, 2007.**
- [40] MACEDO, T. R.; AIROLDI, C., Host lamellar silicic acid magadiite for some heterocyclic amine inclusions and quantitative calorimetric data, *Microporous Mesoporous Mater.*, **94: 81, 2006.**
- [41] FONSECA, M. G. et al, Synthesis of modified vermiculite by interaction with aromatic heterocyclic amines, *J. Phys. Chem. Solids*, **67: 1835, 2006.**

- [42] IKHSAN, J., et al, Surface complexation modeling of the sorption of 2-, 3-, and 4-aminopyridine by montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, **284: 283, 2005.**
- [43] PETRUCELLI, G. C. et al, Crystalline polysilicate magadiite with intercalated *n*-alkylmonoamine and some correlations involving thermochemical data, *Thermochim. Acta*, **450: 16, 2006.**
- [44] BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **140: 114, 2008.**
- [45] MALANDRINO, M. et al, Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *J. Colloid Interface Sci.*, **299: 537, 2006.**
- [46] ABOLLINO, O. et al, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Appl. Clay Sci.* **38: 227, 2008.**
- [47] SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C., Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Appl. Clay Sci.*, **37: 167, 2007.**
- [48] VICO, L. I., Acid–base behaviour and Cu²⁺ and Zn²⁺ complexation properties of the sepiolite/water interface, *Chem. Geol.*, **198: 213, 2002.**
- [49] AIROLDI, C., A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica, *Quim. Nova*, **31: 144, 2008.**

- [50] FONSECA, M. G. et al, Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution, *Appl. Clay Sci.*, **32: 94, 2006.**
- [51] ARAKAKI, L. N. H. et al, Sequestration of Cu(II), Ni(II), and Co(II) by ethyleneimine immobilized on silica, *Thermochim. Acta*, **453: 72, 2007.**
- [52] LIMA, I. de S. *Quitosanas e quitosanas química e morfológicamente modificadas com anidrido succínico: propriedades, adsorção e termoquímica*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, Unicamp, 2005. Tese de Doutorado, 23p
- [53] DEY, R. K.; OLIVEIRA, F. J. V. E.; AIROLDI, C., Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation–basic center interactions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, doi:10.1016/j.colsurfa.2008.03.030
- [54] GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; SOUSA, K. S., Adsorption and thermodynamic studies of Cu(II) and Zn(II) on organofunctionalized-kaolinite, *Appl. Surf. Sci.*, **254: 5157, 2008.**
- [55] GUERRA, D. L. et al, The modified clay performance in adsorption process of Pb²⁺ ions from aqueous phase-Thermodynamic study, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **322: 79, 2008.**
- [56] FERREIRA, U. V. da S. *Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilo-minerais – isothermas e calorimetria*. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado. 43p

- [57] OLIVEIRA, M. M. *obtenção de isotermas de troca iônica de cu^{2+} , co^{2+} , pb^{2+} , ni^{2+} , cr^{3+} , cd^{2+} e zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações*. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado. 45P
- [58] HENDERSHORT, W. H.; DUQUETTE, M.; A simple barium choride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cátions. *Soil Sci. Sic. Am. J.*, **50: 605, 1986**.
- [59] ALBERS, A. P. F. et al, Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-x, *Cerâmica*, **48: 34, 2002**.
- [60] MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C., *X-Rayy diffraction and the indetification and analysis of clay minerals*, 2a edition. Oxford-New York: Oxford University Press, 1997
- [61] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; W ALKER, J., *Fundamentos de Física Òtica e Física Moderna*, 4a Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.^a, 1995 (traduzido do original Fundamental of Physics, 4th edition, extended Version)
- [62] SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., *Identificação de compostos orgânicos*. 7. ed. New York: LTC, 2007
- [63] NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4 th ed.; John Wiley and Sons, New York, 1986