



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

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa.”**

**MIRELLA CABRAL AVELINO**

***João Pessoa - PB – Brasil***

***maio/2009***



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

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Vermiculita organofuncionalizada com Moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa.”**

**MIRELLA CABRAL AVELINO \***

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

Orientadora: Professora. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

\*Bolsista CAPES

*João Pessoa - PB – Brasil*

*Maio/2009*

**Vermiculita Organofuncionalizada com Moléculas Surfactantes como Adsorventes para Herbicidas e Solução Aquosa.**

Aprovada pela banca examinadora:

*Maria Gardênia da Fonseca*

---

Profª. Dra. Maria Gardênia da Fonseca  
Orientadora/Presidente

*Eduardo Aparecido Toledo*

---

Prof. Dr. Eduardo Aparecido Toledo  
Examinador

*José Rodrigues de Carvalho Filho*

---

Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho  
Examinador

A Deus, primeiramente, por permitir a minha existência e por me dá forças a cada dia. As pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, Francisco Avelino e Vera Lúcia Avelino e meu marido Arquimedes Mariano a quem tanto amo. Aos meus queridos irmãos Franklin, Daniele e Emanuele Cabral e ao meu lindo sobrinho Willian Gabriel. Obrigada pelo amor, apoio, compreensão, incentivo e amizade durante toda a minha caminhada. Dedico este trabalho com todo amor e carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus por sempre estar presente em vida, por sua eterna bondade e por me ajudar a superar todos os obstáculos.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação, paciência, amizade, sugestões e pela grande ajuda na realização deste trabalho.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Luiza Nobuko Hirota Arakaki, pela amizade, sugestões e colaboração.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Regiane coordenadora da Pós-Graduação e amiga, pelo incentivo, oportunidade, compreensão, companheirismo e apoio, a você minha eterna gratidão.
- Ao Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Jose Geraldo pelas sugestões oportunas e pela elucidações dos problemas deste trabalho .
- Aos amigos que fazem parte do LCCQS: Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Ariane, Edson, Evandro, Eveliny, Handerson, Hundenberg, Josiane, Maria Jackeline, Michelle, Oberto, Ramon, Saloana, Ulisses, Victor Hugo, Verinha, Francisco.
- Ao meu lindo, querido e abençoado sobrinho a quem tanto amo Willian Gabriel. Obrigada por você tornar nossas vidas mais alegre iluminando com sua presença.
- Aos funcionários e amigos, Marcos Pequeno e Glória secretários da Pós-Graduação pelo apoio e pela paciência em sempre me atender.
- Obrigada a minha amiga Vera Lúcia pela amizade, apoio, incentivo e pela paciência em sempre me atender, a você minha eterna gratidão.
- As minhas amigas e companheiras Márcia Maria e Rosa Virgínia pela amizade verdadeira, apoio e companheirismo em todas as horas, a vocês meu muito obrigada e eterno carinho.

- Aos meus cunhados Julierme Maciel e José Nilton pela amizade, apoio e incentivo.
- Aos meus grandes e eternos amigos da UEPB Francisco, Daniel, Jean-Pierre e Ângela pela ajuda, incentivo, carinho e amizade.
- Aos amigos Fernando, Elizette e Glaudeane pelo carinho e amizade.
- A todos que fazem parte do laboratório de química computacional pelas portas sempre abertas, em especial a professora Regiane, Kelson, Liana e Valkiria.
- Aos amigos Benedito Neto, Tatiane e Murilo pelas risadas dadas e por fazerem parte da minha vida.
- A CAPES, pela ajuda financeira.
- De um modo geral todos aqueles que contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

## RESUMO

**Título: Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbidas em solução aquosa.**

*Autor a:* Mirella Cabral Avelino

*Orientadora:* Prof<sup>a</sup>.Dra Maria Gardênnia da Fonseca

*Palavras chave:* vermiculita, híbrido inorgânico-orgânico, intercalação, sais quaternários.

Neste trabalho a vermiculita sódica ( $VNa^+$ ) e lixiviada ( $Va$ ) interagiu com os surfactantes laurilsulfato de sódio, brometo de tetradeciltrimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio, através de reações de intercalação e/ou troca iônica. Os híbridos derivados da vermiculita foram caracterizados por análise química de CHN, difração de Raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, além de composição química para os sólidos sem modificação orgânica. A quantidade máxima de grupos orgânicos imobilizados ( $N_f$ ) foi de  $1,157 \text{ mmolg}^{-1}$  no híbrido ( $V_{CTAB}$ ). Todos os sólidos saturados com moléculas surfactantes, apresentaram uma diminuição no espaçamento basal em relação ao sólido precursor. Os dados espectroscópicos indicaram que os sólidos reagiram através de troca iônica com ambos derivados dos brometos e por ligações de hidrogênio com o laurilsulfato de sódio. As isotermas de interação entre híbridos da vermiculita e o herbicida 2,4D foram obtidas pelo método de batelada, cujos dados mostram adsorção em multicamadas, com  $N_f$  máximo de  $7,94 \text{ mmolg}^{-1}$  de herbicida para o sólido ( $V_{SDS}$ ). As reações de modificação entre a vermiculita e sais de amônio, orgânicos mostraram-se uma rota efetiva para síntese de sólidos organofílicos, com aplicações potenciais como novos adsorventes para o herbicida 2,4D em solução aquosa.

## ABSTRACT

Title: Organofunctionalized **vermiculites with surfactant molecules as adsorbents for herbicides in water solution**

*Author a:* Mirella Cabral Avelino

*Supervisor:* Prof<sup>a</sup> Dra Gardênnia Maria of the Fonseca

*Keywords:* vermiculite, inorganic-organic hybrid, intercalation, quaternary salt.

In this work the sodium vermiculite  $VNa^+$  and leached  $Va$  interacted with the surfactants the sodium dodecyl sulfate, tetradecyltrimethylammonium and hexadecyltrimethylammonium bromides anchored through reactions of intercalation and/or ionic exchange. The hybrids were characterized by CHN analysis, X-Ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetry, and scanning electronic microscopy, beyond chemical analysis for solids without organic modifications. One suggests that these solids had reacted through ionic exchange with tetradecyltrimethylammonium bromide and bromide of hexadecyltrimethylammonium bromide and by hydrogen bonds with the sodium dodecyl sulfate. The maximum amount of immobilized organic group ( $N_f$ ) was  $1.157 \text{ mmol g}^{-1}$  for hybrid ( $V_{CTAB}$ ). All solids saturated with surfactant molecules showed a decreasing in basal spacing comparing with precursor solids. The data of spectroscopy indicated that the solids reacted through ionic exchange with both bromide derivatives and hydrogen chemical bonding for sodium dodecyl sulfate. The isotherms of interaction between the hybrids and the pesticide 2,4D were obtained by bath method showing multilayer adsorption with maximum  $N_f$  of  $7.94 \text{ mmol g}^{-1}$  for solid ( $V_{SDS}$ ). The modification reactions between vermiculite and ammonium organic salts showed to be an effective route for synthesis of organophilic solids with potential applications as new adsorbents for the herbicide 2,4D in water solution.

## Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1 Objetivos Específicos: .....	3
3. Revisão da Literatura .....	4
3.1 Silicatos.....	4
3.2 Argilas e argilominerais.....	7
3.2.1 A vermiculita .....	8
3.3 Troca Iônica .....	9
3.4 Modificação dos argilominerais.....	10
3.4.1 Obtenção de organo-argilominerais .....	11
3.4.2 Interação com moléculas orgânicas neutras .....	13
3.4.3 Interação com cátions orgânicos.....	13
3.5 Surfactantes.....	15
3.6 Utilização da Vermiculita na remoção de herbicidas.....	17
3.7 Adsorção .....	18
3.7.1 Formas de isotermas de adsorção .....	19
3.7.2 Isotermas do tipo S .....	19
3.7.3 Isotermas do tipo L.....	19
3.7.4 Isotermas do tipo H .....	19
3.7.5 Isotermas do tipo C .....	20
3.8 Herbicidas.....	20
4. Metodologia Experimental .....	23
4.1 Materiais e métodos .....	23
4.2 Preparo das soluções dos sais orgânicos (surfactantes) .....	24
4.3 Preparação das amostras .....	25
4.3.1 Purificação da vermiculita natural .....	25
4.3.2 Eliminação da matéria orgânica .....	25
4.3.3 Obtenção da argila na forma monoiônica VNa+.....	26
4.3.4 Reação de lixiviação controlada da vermiculita.....	26
4.4 Síntese dos Argilominerais Organofílicos.....	28

4.5	Preparação das Soluções do herbicida 2,4D .....	31
4.6	Isotermas de adsorção do herbicida 2,4 D .....	32
4.7	Caracterizações .....	33
4.7.1	Análise Elementar.....	33
4.7.2	Difratometria de Raios-X .....	34
4.7.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho....	35
4.7.4	Termogravimetria .....	35
4.7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	36
4.7.6	As análises quantitativas do herbicida 2,4D .....	36
5.	Resultados e Discussão .....	38
5.1	Caracterização da vermiculita antes das reações com os surfactantes .....	38
5.1.1	Composição química .....	38
5.1.2	Análise elementar.....	40
5.1.3	Difratometria de Raios-X .....	41
5.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	49
5.3	Análise termogravimétrica.....	54
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
5.5	Ensaio de adsorção do herbicida 2,4D nos híbridos .....	64
6.	Conclusões .....	71
7.	Sugestões .....	73
8.	Bibliografia .....	74

## Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ .....	4
Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos do tipo: (a) 1:1 e (b) 2:1.....	6
Figura 3 - Estrutura da Vermiculita(adaptado da ref. [3]).....	8
Figura 4 - Os mecanismos de interações entre argilominerais e grupos orgânicos(adaptado da ref.[7]). .....	12
Figura 5 - As camadas da argila com cátions orgânicos.....	15
Figura 6 - Classificação das isotermas de adsorção .....	20
Figura 7 - Estrutura do herbicida 2,4 D.....	21
Figura 8 - Representação do procedimento adotado para obtenção da vermiculita pura e monoiônica( $\text{VNa}^+$ ). .....	26
Figura 10 - Sistema utilizado nas reações de modificação de lixiviação da vermiculita. ....	28
Figura 9 - Representação do procedimento para obtenção da vermiculita lixiviada( $\text{Va}$ ). ....	27
Figura 11 - O fluxograma representa a síntese para procedimento adotado na preparação da modificação superficial do sólido sódico e do lixiviado com os sais orgânicos. ....	31
Figura 12- Representação do procedimento adotado para obtenção das isotermas de interação entre os grupos orgânicos e os híbridos da vermiculita. ....	33
Figura 13 - Espectro de ultravioleta-vísivel UV-Vis para o herbicida 2,4D. ....	37
Figura 14 - Curva de calibração obtida para isotermas de adsorção do herbicida 2,4D em solução aquosa.....	37

Figura 15 - Representação do difratograma de Raios-X para vermiculita lixiviada (Va).....	44
Figura 16 - Representações dos difratogramas de Raios-X da vermiculita lixiviada após as reações com os sais orgânicos.....	45
Figura 17 - Esfoliação das lamelas da vermiculita após o tratamento com acido.....	46
Figura 18 - Difratograma de Raios-X da vermiculita sódica após as reações com os sais orgânicos.....	47
Figura 19 - Varias fases de hidratacao para a vermiculita: (a) 1,481 nm, (b) 1,436 nm, (c) 1,382 nm, (d) 1159 nm e (e) 902 nm.....	48
Figura 20 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita sódica com o laurilsulfato de sódio. ....	48
Figura 21 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita sódica para os sais quaternários de amônio. ....	49
Figura 22 - Espectro de infravermelho da vermiculita pura e sódica respectivamente no intervalo de 4000 a 400cm <sup>-1</sup> .....	50
Figura 23 - Espectro de infravermelho da vermiculita sódica intercalada com os surfactantes no intervalo de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	51
Figura 24 - Espectro de infravermelho da vermiculita ácida(a) e seus derivados (b) após a reação de intercalação com os surfactantes no intervalo de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	52
Figura 25 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica e suas formas organofuncionalizadas. ....	55
Figura 26 - Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elementar para as vermiculitas sódicas modificadas com os surfactantes. ....	57
Figura 27 - Dados das análises das curvas termogravimétricas das vermiculita lixiviada(Va) e suas formas organofuncionalizadas.....	58
Figura 28 - Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elementar para as vermiculitas ácidas modificadas com os surfactantes. ....	60

Figura 29 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita sódica (VNa+).	61
Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) vermiculita sódica modifica com brometo de hexadeciltrimetilamônio (VCTAB) e (b) vermiculita sódica modifica com brometo de tetradeciltrimetilamônio (VC17B).	61
Figura 31 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita sódica modificada com laurilsulfato de sódio (VSDS).	62
Figura 32 - Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita lixiviada (Va).	62
Figura 33 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) vermiculita lixiviada e modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (VaCTAB) e (b) vermiculita lixiviada e modifica com brometo de tetradeciltrimetilamônio (VaC17B).	63
Figura 34 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita lixiviada e modificada com laurilsulfato de sódio (VaSDS).	64
Figura 35 - Isotermas de adsorção de herbicida 2,4 D em solução aquosa a 298,15 K e 1 atm para os argilominerais modificados.	65
Figura 3936 - Esquema da interação entre o herbicida 2,4-D e a vermiculita saturada com laurilsulfato de sódio através de forças de Van der Walls e ainda por ligações de hidrogênio.	69

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos silicatos* .....	5
Tabela 2 - Lista de reagentes orgânicos aplicados nas reações de modificação da vermiculita. ....	24
Tabela 3 - Condições dos diversos ensaios na reação de vermiculita com os sais orgânicos.....	29
Tabela 4 - Análise química da vermiculita natural .....	39
Tabela 5 - Análise química da vermiculita natural e do sólido lixiviado a 1Molar.....	40
Tabela 6 - Análise elementar de carbono C, Hidrogênio H, Nitrogênio N, número de grupos intercalados Nf e relação molar C/N experimental e C/N teórico dos materiais modificados. ....	41
Tabela 7 - Dados experimentais de DRX para vermiculita pura .....	42
Tabela 8 - Dados de DRX para formas organofuncionalizadas da vermiculita.....	46
Tabela 9 - Dados das análises das curvas termogravimétricas da vermiculita sódica e suas formas modificadas.....	56
Tabela 10 - Dados das análises das curvas termogravimétricas das vermiculita lixiviada e suas formas organofuncionalizadas.....	59
Tabela 11 - Dados de Nf máximo de herbicida retido e a quantidade de grupos orgânicos imobilizados no diversos sólidos.....	67

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

**CNH** - Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio

**DRX** - Difração de Raios-X

**IV** - Infravermelho

**TG** - Análise termogravimétrica

**MEV**- Microscopia eletrônica de varredura

**UV-Vis** - Microscopia eletrônica de ultravioleta-visível

**VNa<sup>+</sup>** - Vermiculita sódica

**SDS** - Sal laurilsulfato de sódio

**CTAB** - Sal brometo de hexadeciltrimetilamônio

**C17B** - Sal brometo de tetradeciltrimetilamônio

**Va** - Vermiculita lixiviada

**V<sub>SDS</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal laurilsulfato de sódio no período de 3 dias

**V<sub>SDS(6)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal laurilsulfato de sódio no período de 6 dias

**V<sub>C17B</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>C17B(1)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,2 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>C17B(2)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,3 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>C17B(3)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 6 dias

**V<sub>C17B(4)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,2 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 6 dias

**V<sub>C17B(5)</sub>** Vermiculita sódica modificada com 0,3 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 6 dias

**V<sub>CTAB</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>CTAB(1)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,2 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>CTAB(2)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,3 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>CTAB(3)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 6 dias

**V<sub>CTAB(4)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,2 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 6 dias

**V<sub>CTAB(5)</sub>** - Vermiculita sódica modificada com 0,3 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 6 dias

**V<sub>aSDS</sub>** - Vermiculita lixiviada e modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal laurilsulfato de sódio no período de 3 dias

**V<sub>aC17B</sub>** - Vermiculita lixiviada e modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de tetradeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**V<sub>aCTAB</sub>** - Vermiculita lixiviada e modificada com 0,1 mol dm<sup>-3</sup> do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio no período de 3 dias

**2,4D** - Herbicida (Ácido 2,4 diclorofenoxiacético)

**Ver** - Vermiculita natural

**DMSO** - Dimetilsulfóxido

**Nf** - Número de grupos intercalados, a partir dos dados de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

**C/N** - Relação molar carbono e nitrogênio (experimental)

**C/N** - Relação molar carbono e nitrogênio (teórico)

## 1. Introdução

O grande avanço tecnológico da segunda metade do século XX deu-se por intermédio do desenvolvimento de novos materiais. O campo da química de materiais é responsável pelo aparecimento de novos compostos como ligas metálicas, polímeros, cerâmicas e materiais híbridos inorgânicos-orgânicos. A partir deste novo século essa última classe de materiais tem sido foco de relevantes pesquisas, pois as suas propriedades e suas aplicações permeiam diversas áreas da indústria, ciência e tecnologia<sup>1</sup>.

A química destes novos compostos envolve grande conhecimento interdisciplinar, pois as suas estruturas possuem as mais diversas classes funcionais, envolvendo interações químicas de natureza diferentes. Além disso, o domínio das diversas formas de obtenção e caracterização deste tipo de material é um grande desafio para comunidade científica.

Dentre os materiais híbridos, os compostos derivados de silicatos vêm ganhando espaço com destaque para os argilominerais. A procura por estes sólidos deve-se a suas inúmeras aplicações, a variedade de composições e a facilidade com que podem ser modificados, tanto físico como quimicamente. Os fenômenos de expansão lamelar e de adsorção podem ser aperfeiçoados e ajustados aos usos pretendidos. Além disto, aplicações conhecidas e novos empregos são descobertos ao passo que novos materiais derivados de argilominerais modificados são sintetizados<sup>2</sup>.

Uma aplicação relevante dos argilominerais é a remoção de compostos tóxicos do meio ambiente e a redução de poluentes no solo, na água e no ar. Nesta perspectiva, os possíveis acompanhamentos da adsorção de herbicidas, pode ser realizada através das interações com as superfícies de argilominerais diminuindo, assim, seus efeitos tóxicos e devastadores<sup>3</sup>.

Desta forma, o presente trabalho tem como foco a utilização da vermiculita, um argilomineral natural (da região de Santa Luzia, localizada no interior da Paraíba), como suporte para a obtenção de materiais modificados por moléculas surfactantes. Deste modo, a organofuncionalização do argilomineral visa novos sólidos com propriedades químicas e físicas superiores que serão direcionados para adsorção de compostos orgânicos poluentes como é o caso de herbicidas.

## 2. Objetivos

- O presente trabalho tem como objetivo geral a aplicação da vermiculita sódica e ativada em processos de troca iônica com surfactantes, visando avaliar esse sólido como adsorvente para herbicidas em solução aquosa.

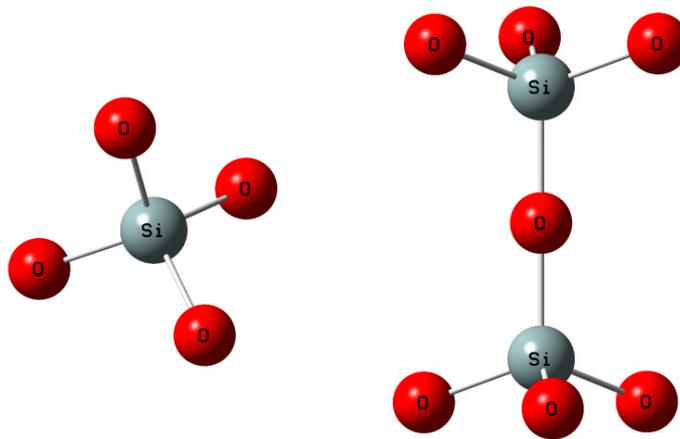
### 2.1 Objetivos Específicos:

- Síntese da matriz de vermiculita precursora modificada organicamente com os agentes surfactantes: laurilsulfato de sódio ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$ ), brometo de tetradeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NBr}$ ), brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ).
- Caracterizar a vermiculita proveniente da cidade de Santa Luzia, a vermiculita ativada e as vermiculitas saturadas com os surfactantes, por técnicas como análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X, descrevendo suas propriedades e os efeitos causados pelos surfactantes após o processo de troca iônica;  
  
Explorar a capacidade de adsorção do herbicida 2,4D nos híbridos da vermiculita.
- Avaliar a seletividade dos sólidos obtidos frente ao herbicida 2,4D.

### 3. Revisão da Literatura

#### 3.1 Silicatos

A elevada afinidade do silício pelo oxigênio explica a grande variedade de silicatos minerais e compostos sintéticos de silício e oxigênio<sup>4</sup>. A temperatura ambiente os óxidos de silícios são formados por unidades estruturais cristalinas extremamente estáveis na forma de tetraedros de silícios, Figura 1, podendo haver fases distintas em temperaturas elevadas<sup>5</sup>.

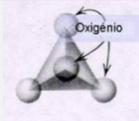
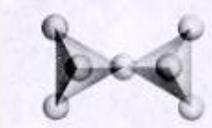
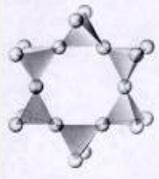
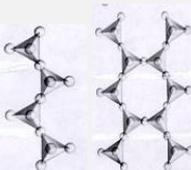
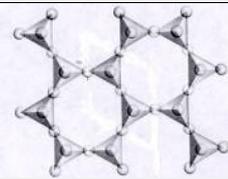
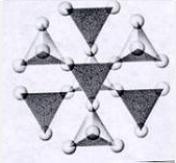


**Figura 1 - Estrutura (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> e (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>6-</sup>**

O arranjo tetraédrico do silicato possibilita a formação de estrutura dissilicatos (O<sub>3</sub>SiOSiO<sub>3</sub>)<sup>6-</sup> com a ligação dos átomos de silício por um átomo de oxigênio na forma de uma ponte. Dessa forma, os silicatos formam diferentes arranjos organizados em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes<sup>6</sup>, como mostrado na Tabela 1. Dentre as diversas classes, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Também, inseridos

nesta classe se encontram ainda os minerais argilosos, que são mais extensamente estudados e são o foco deste trabalho.

**Tabela 1 - Classificação dos silicatos\***

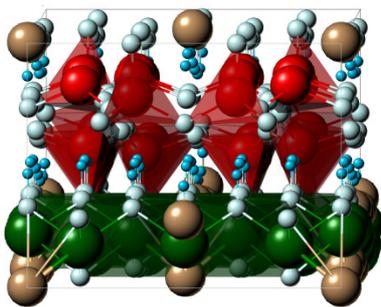
<b>Classes</b>	<b>Arranjos <math>SiO_4</math></b>	<b>Formação</b>	<b>Estrutura</b>
<b>Nesosilicatos</b>	Isolados	Não compartilham os vértices	
<b>Sorosilicatos</b>	Duplos	Duas unidades tetraédricas juntam-se compartilhando o Oxigênio de um dos vértices	
<b>Ciclossilicatos</b>	Anéis	Dois átomos de Oxigênio de cada tetraedro são compartilhados, formando estruturas cíclicas	
<b>Inossilicatos</b>	Cadeias simples ou duplas	Dois átomos de Oxigênio de cada tetraedro são compartilhados, formando cadeias simples ou duplas	
<b>Filossilicatos</b>	Folhas	Três Oxigênios dos vértices são compartilhados	
<b>Tectosilicatos</b>	Tridimensionais	Todos os quatro vértices são compartilhados	

\*adaptado da ref.[2]

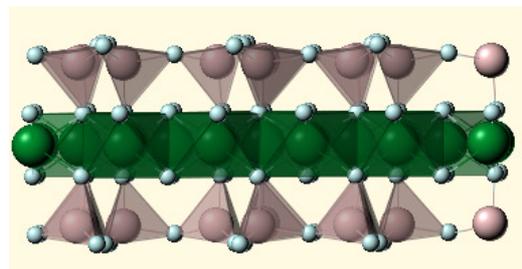
Uma diversidade estrutural ainda maior do que a exibida pelos silicatos é possível quando átomos de silício são substituídos por cátions do tipo  $\text{Al}^{+3}$ , podendo também ainda ser cátions como  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$  que estão unidos entre si formando uma camada ou folha tetraédrica<sup>7</sup>. O íon alumínio apresenta-se como  $\text{Al}^{+3}$ , deste modo a neutralidade nos filossilicatos deve ser assegurada pela presença de outros íons como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  que são chamados cátions trocáveis ou íons de compensação<sup>6</sup>.

Os argilomineirais, como anteriormente destacado, pertencem à classe dos filossilicatos que constituem a fração predominante coloidal dos solos, sedimentos e rochas. A estrutura dos argilominerais é basicamente composta por camadas constituídas de folhas de sílica e de alumina ou magnésio intercaladas. Essas lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas compostas por duas ou mais lâminas de várias maneiras, desta forma esses silicatos são classificados em grupos ou famílias<sup>8</sup>:

- Camada 1:1 no qual a folha tetraédrica é ligada a uma folha octaédrica;
- Camada 2:1 no qual a camada octaédrica está no sanduíche com duas camadas tetraédricas.



(a)



(b)

**Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos do tipo: (a) 1:1 e (b) 2:1**

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<sup>8,9</sup>.

### **3.2 Argilas e argilominerais**

Tendo em vista os inúmeros empregos para o termo argila, este passa a ser um conceito bastante amplo. Químicos, geólogos, mineralogistas e especialistas em química dos solos<sup>10,11</sup>, têm diversas definições para o termo argila e argilomineral. Atualmente a comunidade científica aceita uma definição consensual, que se refere ao termo argila como um material natural, de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. Por outro lado, argilominerais, sendo especificamente associado à filossilicato que são aluminossilicatos de magnésio hidratado derivados de rochas, sedimentos ou solo. Uma outra definição de argilominerais é que são filossilicatos que dão plasticidade às argilas quando sujeito a secagem ou aquecimento<sup>7</sup>. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita<sup>12</sup>. O que diferencia estes argilominerais são basicamente o tipo de estrutura e as substituições estruturais. As substituições de alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro são exemplos comuns. Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser

sódio, cálcio, potássio e outros. Além destes, encontram-se também em razoável proporção, em certos solos, minerais de outros grupos: cloritas, vermiculitas e minerais de camada mista<sup>12</sup>.

### 3.2.1 A vermiculita

A vermiculita é um filossilicato que pode resultar da alteração de uma mica pela troca iônica nas esmectitas trioctaédrica a cuja estrutura assemelha-se. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente  $Mg, Ca_{0.7}Mg, Fe, Al_{6.0}[Al, Si_8O_{20}]OH_4 \cdot 8H_2O$ , sendo o  $Mg^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$  os cátions interlamelares trocáveis<sup>7,14,15</sup>. Estruturalmente a vermiculita é composta por uma camada octaédrica de alumínio entre duas camadas de silicato podendo ter substituição por ferro na folha octaédrica. Estas substituições provocam o desequilíbrio de cargas provocando camadas com alta densidade de carga e grande capacidade de troca iônica. Deste modo a elevada carga estrutural resulta em uma alta energia de adsorção de cátions hidratados entre as lamelas, mantendo juntas as suas unidades<sup>16</sup>, conforme mostrado na Figura 3.

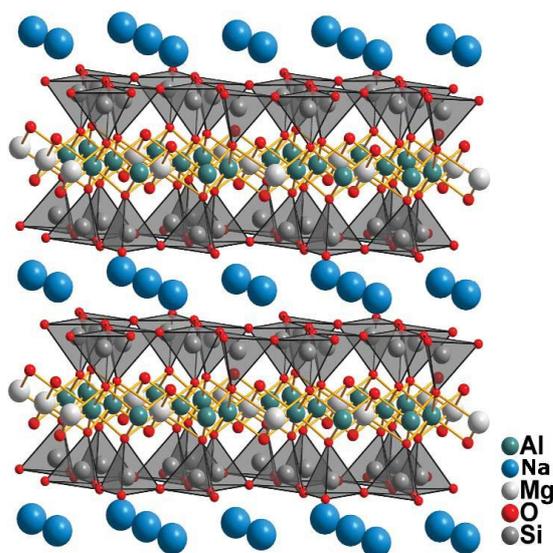


Figura 3 - Estrutura da Vermiculita(adaptado da ref. [3])

A vermiculita possui como característica marcante sua capacidade de expansão, quando submetida a temperaturas elevadas, toda água de hidratação intralamelar sofre uma rápida expansão no plano perpendicular ao eixo basal, desta forma a vermiculita aumenta seu volume em mais de 30 vezes do volume inicial. Deste modo, a vermiculita passa da forma lamelar para uma estrutura em flocos que aparentam vermes, daí o nome vermiculita, recebendo a denominação de vermiculita expandida<sup>17,18</sup>.

A comercialização da vermiculita é feita na forma expandida, que apresenta propriedades de baixa massa específica aparente e baixa condutividade térmica, o que a torna bastante atrativa para a utilização na fabricação de diversos produtos, em função da sua granulometria<sup>18</sup>.

A vermiculita expandida é utilizada em produtos para a construção civil, como agregados de concretos leves, revestimentos para paredes, placas de isolamentos térmicos e acústicos, enchimentos, entre outros<sup>19</sup>. A aplicação na agricultura destaca-se devido às suas propriedades de retenção da água, tornando-se útil no desenvolvimento de raízes, germinação de sementes e mudas, como condicionador de solos<sup>20</sup>. Na indústria química emprega-se como catalisador de reações de preparo de diversos compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos de petróleo ou ainda como aditivos contra coagulação<sup>20</sup>.

Recentemente, a utilização da vermiculita como material adsorvente tem se destacado devido à sua propriedade de troca iônica<sup>21</sup>, semelhante às zeólitas e a algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes<sup>17</sup> e na purificação de águas residuais ricas em sais dissolvidos<sup>22</sup>.

### **3.3 Troca Iônica**

Os argilominerais possuem a capacidade de compensar as cargas positivas devido às mudanças na composição dos seus íons constituintes,

a capacidade de troca catiônica CTC corresponde ao número de cargas negativas necessárias para compensar as cargas positivas, é expressa em cmol/kg no sistema internacional, mas é comumente utilizada a unidade miliequivalente/100g<sup>3,12,60</sup>.

Os cátions só podem ser trocáveis se eles são fracamente ligados a superfície externa ou interna no espaço interlamelar da argila. A capacidade de troca externa depende das características do cristal, originando nas substituições tetraédricas e octaédricas nas folhas ou das vacâncias na estrutura do cristal, dependendo do pH do meio. A capacidade de troca interna reflete a deficiência de carga entre as camadas, no caso da vermiculita a camada 2:1, a capacidade de troca interna depende das cargas permanentes das espécies na argila.

Outros fatores que governam o comportamento de troca iônica nas argilominerais são: temperatura, concentração das espécies catiônicas na solução, espécies aniônicas associadas aos cátions em solução e solvente empregado<sup>22</sup>. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer; pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer<sup>4</sup>.

### **3.4 Modificação dos argilominerais**

Os argilominerais possuem diversas características que já foram descritas anteriormente. Atualmente diversas propriedades destes materiais estão sendo exploradas e melhoradas por intermédio de modificações de naturezas diversas. Desta forma, estas modificações físico-químicas, podem ser através da ativação ácida<sup>23</sup>, tratamento térmico<sup>24,25</sup>, adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que essas espécies podem ser pequenas, no caso de metais<sup>26</sup>, espécies grandes como polímeros<sup>27</sup> ou ainda por pilarização<sup>28</sup>.

A ativação ácida é a modificação química mais utilizada em argilominerais, usando-a em aplicações industriais e científicas. O processo de ativação consiste em tratar o sólido com um ácido forte geralmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O principal intuito da ativação é o aumento da área superficial do argilomineral, porosidade ou aumento de seus sítios ácidos<sup>29,30</sup>.

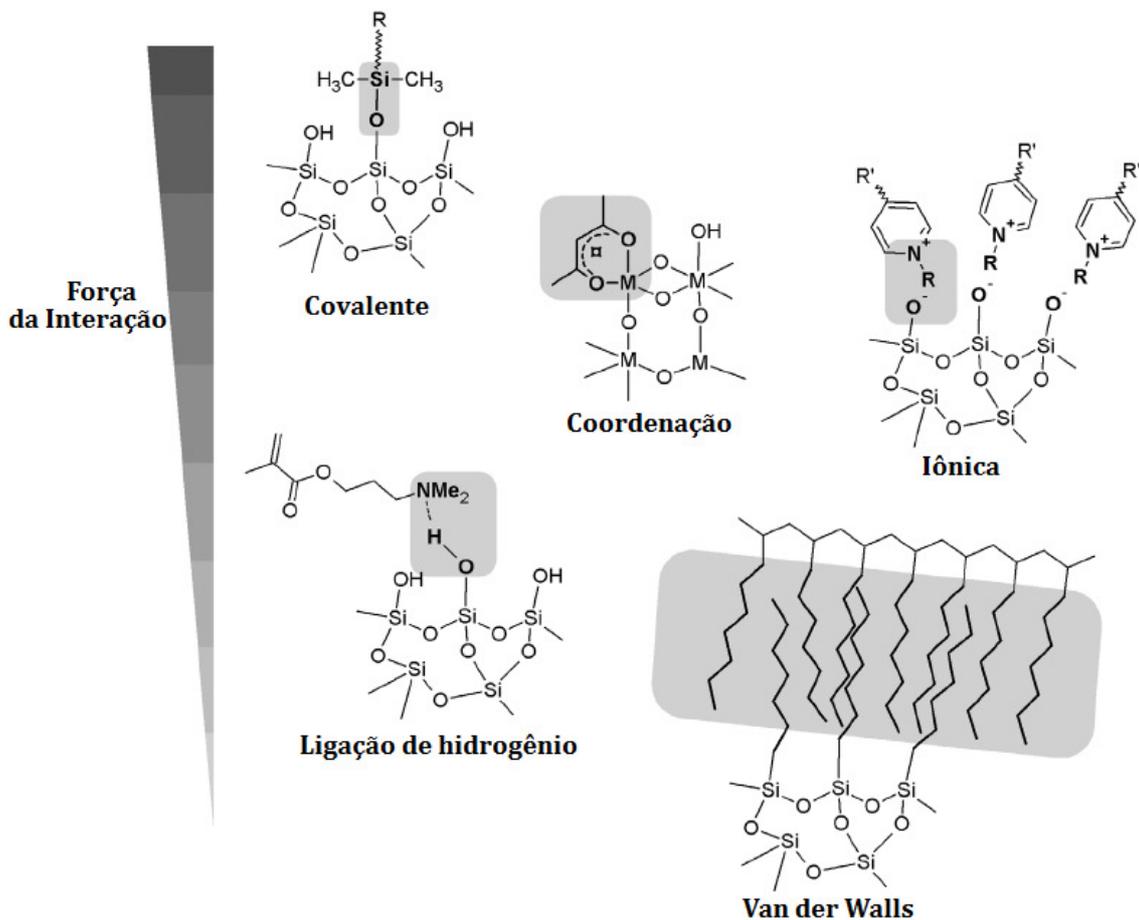
Outra modificação importante é o tratamento térmico que modifica a estrutura dos argilominerais, obviamente as diversas formas de aquecimento e resfriamento produziram efeitos distintos no material. O resfriamento da argila em temperaturas em torno de -5 °C faz com que a água de hidratação congele, em menores temperaturas -60 °C há formação de um filme que separa a superfície do mineral do gelo<sup>31</sup>. No intervalo de temperatura em que há desidratação, mas não ocorre a desidroxilação a argila perde água de fixação e de hidratação, colapsando as lamelas e mudando a sua acidez e porosidade. Quando aquecida ainda mais a argila perde as hidroxilas, destruindo a estrutura trioctaedral 2:1, entretanto as formas 1:1 são conservadas. E de forma mais severa há o aquecimento que deforma todo o cristal da argila produzindo novas fases cristalinas, desta forma a argila perde a orientação cristalográfica original<sup>7,16,29</sup>.

De uma forma mais detalhada serão abordadas as formas de intercalação de espécies orgânicas em argilominerais.

#### 3.4.1 Obtenção de organo-argilominerais

Os argilominerais devido às suas características únicas como: estruturas lamelares ou fibrosas, capacidade de troca iônica, variabilidade em composição química e na carga elétrica das lamelas, entre outros, apresentam comportamento físico-químico especial que determina as propriedades de suas superfícies e, conseqüentemente, suas interações com substâncias orgânicas. As diversas interações vão determinar as

novas propriedades dos materiais modificados, por exemplo, ligações fracas e de Van der Waals têm papel importante na formação de argilominerais e cadeias orgânicas principalmente de grande massa molar. Em outro ramo pode-se ter a forte ligação covalente como a que acontece com grupo organosilanos e silicatos, tendo como característica uma ligação predominantemente irreversível, ou seja, de difícil rompimento. Os mecanismos de ligação, os quais resultam em materiais híbridos inorgânico-orgânico de características e estabilidade distinta<sup>32,33</sup>, estão mostrados na Figura 4.



**Figura 4 - Os mecanismos de interações entre argilominerais e grupos orgânicos(adaptado da ref.[7]).**

### 3.4.2 Interação com moléculas orgânicas neutras

Compostos orgânicos neutros interagem com argilominerais devido às diferentes ligações que mantêm unidas as camadas de algumas argilas, como ligações de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo e também forças de Van der Waals, interagem diretamente com grupos funcionais orgânicos<sup>34,35</sup>. Os grupos como hidrazina, uréia e formaldeído podem formar ligações de hidrogênio com as lamelas do argilomineral. Além disso, os oxigênios das superfícies das folhas tetraédricas podem agir como aceptores de prótons para formar ligações de hidrogênio com moléculas contendo grupos (-OH) ou (-NH)<sup>36</sup>. Grupos orgânicos com alto momento de dipolo podem distorcer as camadas deste sólido, devido a reorientação de grupos OH, facilitando a entrada de compostos como Dimetilsulfóxido(DMSO) ou N-metilformaldeído. Nestes casos, a energia liberada no processo supera a atração entre as lamelas<sup>37</sup>.

A literatura<sup>33</sup> 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. Nesta direção, os compostos híbridos estáveis orgânico-inorgânicos podem ser obtidos por reações de argilominerais com organosilanos funcionalizados, sendo estas reações possíveis por causa da reatividade de organosilanos contendo grupos  $\equiv\text{Si-X}$ , onde (X = OR ou Cl)<sup>38</sup>. Em alguns casos, a fixação à superfície através de ligações covalentes ( $\equiv\text{Si-O-C-}$ ) é de pouca estabilidade, já que eles são muito sensíveis a moléculas de água<sup>39</sup>.

### 3.4.3 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<sup>33</sup>.

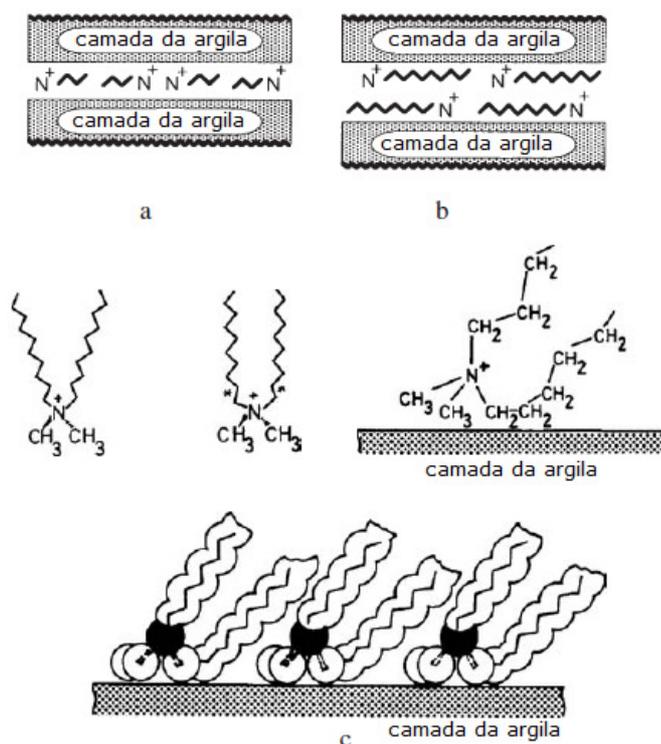


Os cátions do interlamelares dos argilominerais podem ser trocados por cátions orgânicos e organometálicos em solução e no estado sólido. As reações de troca do cátion são executadas misturando dispersões aquosas do mineral da argila e de soluções de sal de amônio. Quando a solubilidade da espécie convidada é baixa, as misturas da água-álcool são usadas freqüentemente como solventes<sup>40</sup>.

O arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar irá depender do tamanho e dos grupos funcionais ligados a cadeia carbônica e também da carga das camadas do argilomineral. Três tipos de orientação têm sido destacados na literatura, conforme Figura 5.

- (a) Monocamada no caso dos surfactantes catiônicos de cadeias curtas,
- (b) Bicamadas para cadeias de surfactantes maiores e
- (c) Pseudo-trimolecular quando os cátions quartenários têm cadeias longas compostas de grandes cadeias carbônicas com algumas de suas terminações sobrepostas, devido a possibilidade de torção nas ligações C-C.

Este último tipo de situação poderá acontecer, por exemplo, com argilominerais de alta densidade de carga<sup>41,42</sup>.



**Figura5 - As camadas da argila com cátions orgânicos**

Nas últimas quatro décadas muitos autores investigaram a modificação compreendendo intercalação de argilas naturais, com vários cátions orgânicos, dentro destes cátions orgânicos destacam-se os **surfactantes** catiônicos com grupos amônio quaternários. Estes derivados são hidrofílicos, logo, não interagem com compostos orgânicos. Deste modo, a introdução destes surfactantes produz o argilomineral organofuncionalizada, de natureza organofílica, permitindo assim adsorção de compostos orgânicos<sup>43</sup>.

### 3.5 Surfactantes

Os surfactantes são compostos que possuem duas regiões com características distintas: uma polar hidrofílica e outra apolar, hidrofóbica. A região hidrofílica é constituída por grupos não-iônicos polares, iônicos e

ainda zwitteriônicos<sup>44</sup>. A porção apolar é freqüentemente uma cadeia hidrocarbonada, enquanto a porção polar pode ser iônica aniônica ou catiônica, não-iônica ou e de natureza anfótera<sup>43</sup>. Alguns exemplos de surfactantes iônicos utilizados comercialmente incluem ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos aniônicos e sais de amônio quaternário catiônico.

Os surfactantes catiônicos quaternários são amplamente disponíveis, no entanto, ainda existem outros surfactantes como os geminais, na forma de bola, múltiplas cabeças<sup>45</sup>. Esses surfactantes catiônicos têm excelente solubilidade, valor elevado de temperatura de micela e podem ser amplamente utilizados em meio ácido ou básico. O uso principal de surfactantes catiônicos é devido a sua tendência em se fixar em superfícies carregadas conservadamente, como por exemplo, agentes anticorrosivos para o aço, coletores da flutuação para os minérios, dispersantes para os pigmentos inorgânicos, agentes anti-estáticos para plásticos, condicionadores do cabelo e como bactericidas<sup>43</sup>.

Os surfactantes aniônicos são a classe mais utilizada nas aplicações industriais, devido a seu baixo custo de manufatura e a sua ampla utilização em qualquer tipo de detergente. Para os detergentes, a melhor parte hidrofóbica é um grupo alquil linear com um comprimento de cadeia na região de 12 a 16 átomos de carbono, pois são mais eficientes do que as partes ramificadas. Os grupos hidrofílicos mais usados são ácidos carboxílicos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos<sup>41</sup>.

Os surfactantes não iônicos mais comuns são aqueles baseados no óxido de etileno, dito como aos surfactantes etoxilados. Por outro lado, diversas classes podem ser distintas: o álcool etoxilado, o alquil-fenol etoxilado, os ácidos graxos etoxilados, o éster etoxilado, a amina etoxilada e os copolímeros de óxidos como óxido propileno-etileno referidos às vezes como surfactantes polimérico.

Outra classe importante dos surfactantes não-iônicos é o glicol, ésteres do glicerol e o poliglicerol, e ésteres de açúcar. Os óxidos de amina e os surfactantes sulfinil representam surfactantes não iônicos cujo grupo principal é pequeno.

Os surfactantes têm papel importante na adsorção de compostos orgânicos, a partir das interações da parte hidrofílicas com a superfície do silicato. Isto permite que o argilomineral torne-se hidrofóbico, redirecionando para adsorção de outras substâncias orgânicas com maior eficiência<sup>5,40,43</sup> como herbicida. Nesta direção, os surfactantes: laurilsulfato de sódio ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$ ), brometo de tetradeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NBr}$ ), brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ) foram utilizados para a organofuncionalização da vermiculita<sup>46,47</sup>, para melhorar as propriedades adsorptivas dos sólidos finais obtidos.

### **3.6 Utilização da Vermiculita na remoção de herbicidas**

A contaminação do solo e da água por herbicidas é preocupante, devido aos graves efeitos tóxicos que estes compostos têm sobre os seres humanos e animais, bem como sobre o equilíbrio dos ecossistemas. A remoção destes contaminantes do meio ambiente pode ser feita por vários processos físicos e químicos, tais como: fotodegradação, filtração, adsorção. A alta capacidade de troca iônica e alta área superficial das argilas permitem a esses materiais a alta capacidade de adsorção<sup>48,49</sup>. Além disso, as argilas são adsorventes de baixo custo e de fácil obtenção. Desta forma, as argilas podem ser utilizadas na remoção de compostos tóxicos do meio ambiente e para reduzir a dispersão de poluentes no solo, na água e no ar. Dentre os métodos de remoção de contaminantes (pesticidas, metais pesados, corantes, entre outros) pode-se destacar a adsorção<sup>50,51,52</sup>.

### 3.7 Adsorção

A adsorção consiste na ligação de partículas a uma superfície. O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física ou química. Na adsorção física, também denominada de fisiossorção, há uma interação de Van der Waals. A entalpia da adsorção física possui valores na faixa de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sendo insuficiente para romper as ligações químicas, desta forma a molécula fisicamente adsorvida mantém a sua identidade. Na adsorção química, também denominada de quimiossorção, as moléculas unem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas geralmente covalentes e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física<sup>53</sup>, com valores na faixa de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O processo de adsorção consiste em saturar os sítios disponíveis do adsorvente com o aumento da concentração do adsorbato. Este processo pode ser descrito quantitativamente por meio de uma isoterma que fornece o número de moles de substância adsorvida por grama de sólido  $N_f$ , versus a concentração de soluto em equilíbrio  $C_S$ . O número de moles de contaminante adsorvido por grama do sólido e  $N_f$ , pode ser obtido por meio da equação 2.

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

em que  $n_i$  é o número de moles de adsorbato adicionado ao sistema,  $n_s$  é o número de moles em equilíbrio após a adsorção e  $m$  é a massa ( $\mu\text{g}$ ) de adsorvente.

### **3.7.1 Formas de isotermas de adsorção**

Isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. Giles e colaboradores dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva<sup>54</sup>. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo (S) "Spherical", (L) "Langmuir", (H) "High affinity" e (C) "Constant partition", apresentadas na Figura 6.

### **3.7.2 Isotermas do tipo S**

Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa.

### **3.7.3 Isotermas do tipo L**

A forma (L) possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

### **3.7.4 Isotermas do tipo H**

Trata-se de um caso especial de curva do tipo (L) e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

### 3.7.5 Isotermas do tipo C

Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo (C) são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo (C) e (L) são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

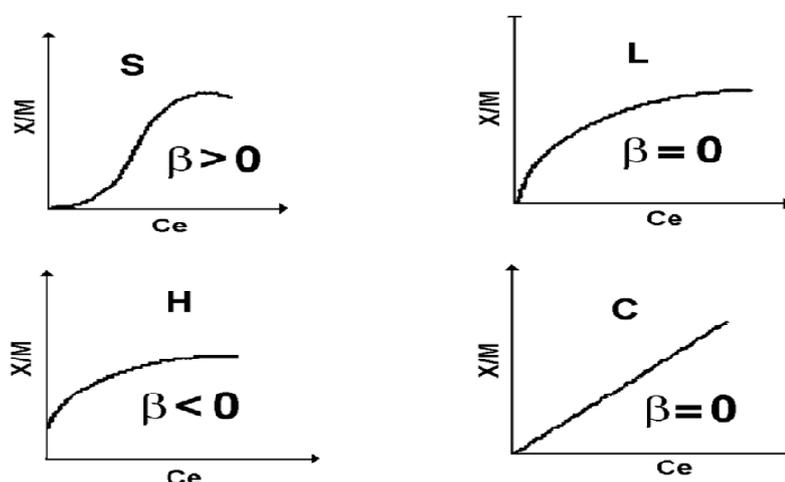


Figura 6 - Classificação das isotermas de adsorção

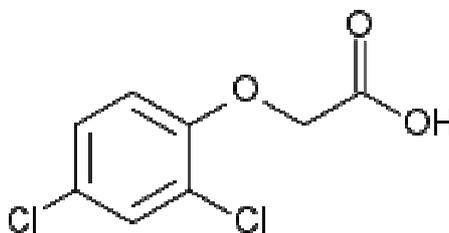
### 3.8 Herbicidas

As substâncias químicas utilizadas para prevenir e/ou combater formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas, na pecuária, nas casas, nos jardins e na saúde pública, recebem várias denominações, dentre elas, defensivos agrícolas, biocidas, herbicidas, praguicidas, agrotóxicos e agroquímicos<sup>46</sup>. Os herbicidas são agroquímicos utilizados especificamente para o controle de ervas que prejudicam a produção de alimentos, esses compostos basicamente

eliminam plantas que se instalam numa cultura, competindo e atrapalhando o ciclo natural de colheita e a geração de emprego<sup>55</sup>. Neste trabalho, fez-se uso do **Ácido 2,4 diclorofenoxiacético**, conhecido comercialmente como **2,4 D**, cuja estrutura está apresentada na Figura 7. Este herbicida é um ácido orgânico, com pKa 2,6, possui uma solubilidade de 45 g/L em água e seu peso molecular é 221 g/mol. O 2,4 D é cancerígeno, acarretando danos ao fígado e ao coração. Ataca o sistema nervoso central, provocando convulsões. Sua dose letal DL<sub>50</sub> oral é de 370 mg/Kg em coelhos e por via derme é de 1400 mg/kg em camundongos<sup>55,56</sup>. Ele tem ação de contato e é muito usado em plantações de trigo, arroz, sorgo e principalmente cana-de-açúcar. Os seus sais e ésteres são os mais conhecidos agentes químicos utilizados como herbicida na classe dos fenóxidos<sup>55</sup>.

O 2,4 D na forma ácida, não é usado como herbicida, na agricultura, mas apenas em pesquisas de laboratório. Como herbicida, são usados seus sais metálicos alcalinos, amônicos e amínicos e seus ésteres de alta e de baixa volatilidade. Eles são usados pelos agricultores para controlar ervas daninha de folhas larga e na preservação de madeira. É usado também para controlar o mesmo tipo de ervas daninhas em acostamento de estradas e solo de linhas de transmissão elétrica<sup>57</sup>.

Por serem muito nocivos à saúde, há uma grande preocupação de controlar tais compostos no ambiente.



**Figura 7 - Estrutura do herbicida 2,4 D**

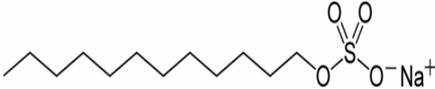
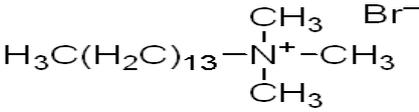
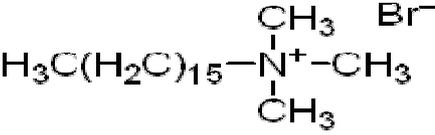
O 2,4 D pode causar os seguintes sintomas: mal estar, vômito, enfraquecimento muscular, dificuldade respiratória, bradicardia, suor excessivo, oligúria. Pessoas diabéticas são particularmente sensíveis e não há antídoto específico<sup>57,58</sup>.

## 4. Metodologia Experimental

### 4.1 Materiais e métodos

- ✓ Inicialmente todas as vidrarias volumétricas, a serem utilizadas como pipetas e balões, foram calibradas visando uma diminuição na propagação de erros.
- ✓ Amostras de vermiculita natural proveniente da região de Santa Luzia-Paraíba, cuja granulometria e capacidade de troca catiônica foram determinadas.
- ✓ O herbicida (ácido 2,4 diclorofenoxiacético) foi utilizado com grau técnico com 98% de pureza.
- ✓ Água deionizada foi utilizada como solvente;
- ✓ Acetato de sódio (MERCK);
- ✓ Ácido nítrico (MERCK);
- ✓ Álcool etílico (MERCK);
- ✓ Cloreto de sódio (P.A CARLOS ERBA);
- ✓ Peróxido de hidrogênio (MERCK).

**Tabela 2 - Lista de reagentes orgânicos aplicados nas reações de modificação da vermiculita.**

Surfactantes	Formula molecular	Estrutura
Laurilsulfato de sódio (MERCK)	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$ (Aniônico)	
Brometo de tetradeciltrimetilamônio (ACRÕS ORGANICS)	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NBr}$ (Catiônico)	
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (ACRÕS ORGANICS)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ (Catiônico)	

## 4.2 Preparo das soluções dos sais orgânicos (surfactantes)

- ✓ Sal laurilsulfato de sódio(**SDS**) na concentração de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Inicialmente para preparação da solução do laurilsulfato de sódio, pesou-se 2,39 g em um vidro de relógio, em seguida foi utilizado  $10,0 \text{ cm}^3$  de álcool etílico, para ajudar na dissolução do surfactante, devido ao seu caráter hidrofóbico. Logo após a solução foi transferida para com a ajuda de um funil de vidro, para um balão volumétrico de  $100 \text{ cm}^3$  e completada com água deionizada.

- ✓ Sais de brometo de hexadeciltrimetilamônio (**CTAB**) e de brometo de tetradeciltrimetilamônio (**C17B**).

As soluções de sais de amônio foram preparadas de forma semelhante ao laurilsulfato de sódio, empregando o mesmo procedimento, nas seguintes concentrações de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  e  $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ .

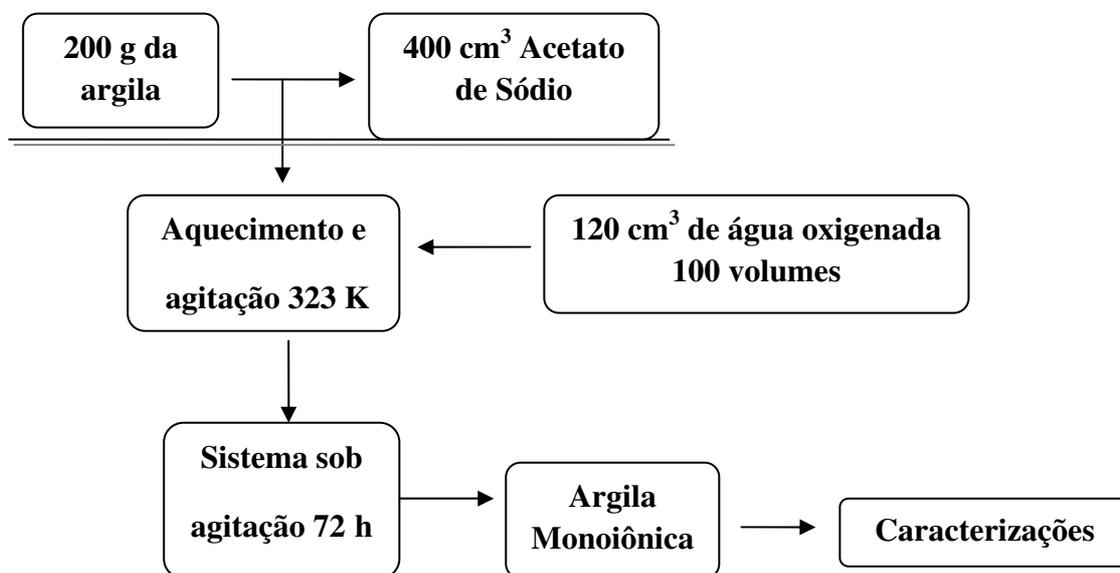
## **4.3 Preparação das amostras**

### **4.3.1 Purificação da vermiculita natural**

### **4.3.2 Eliminação da matéria orgânica**

A vermiculita no seu estado natural pode conter material orgânico como restos de madeira, animais, matéria em decomposição, entre outros. Estas impurezas em grandes proporções podem interferir nas reações de modificação em que a vermiculita será submetida, sendo conveniente que se faça o tratamento da argila com um agente oxidante para eliminar a matéria orgânica.

Obtida a vermiculita em seu estado natural, foi feita uma purificação. Iniciou-se com a lavagem de 200,0 g da argila com água deionizada e em seguida secou-se por dois dias a temperatura ambiente. A argila seca, foi tratada com  $400 \text{ cm}^3$  por uma solução tampão de acetato de sódio  $\text{pH}=5$  e agitada. A suspensão foi mantida sob aquecimento e agitação até uma estabilização da temperatura a 323 K. Em seguida, adicionou-se  $120 \text{ cm}^3$  de água oxigenada (100 volumes), devendo-se manter esse sistema em reação durante 72 h. Por fim, passado esse tempo, a mistura foi centrifugada e lavada pelo menos três vezes com água deionizada, como ilustração mostrada na Figura 8.



**Figura 8 - Representação do procedimento adotado para obtenção da vermiculita pura e monoiônica (VNa<sup>+</sup>).**

#### 4.3.3 Obtenção da argila na forma monoiônica VNa<sup>+</sup>

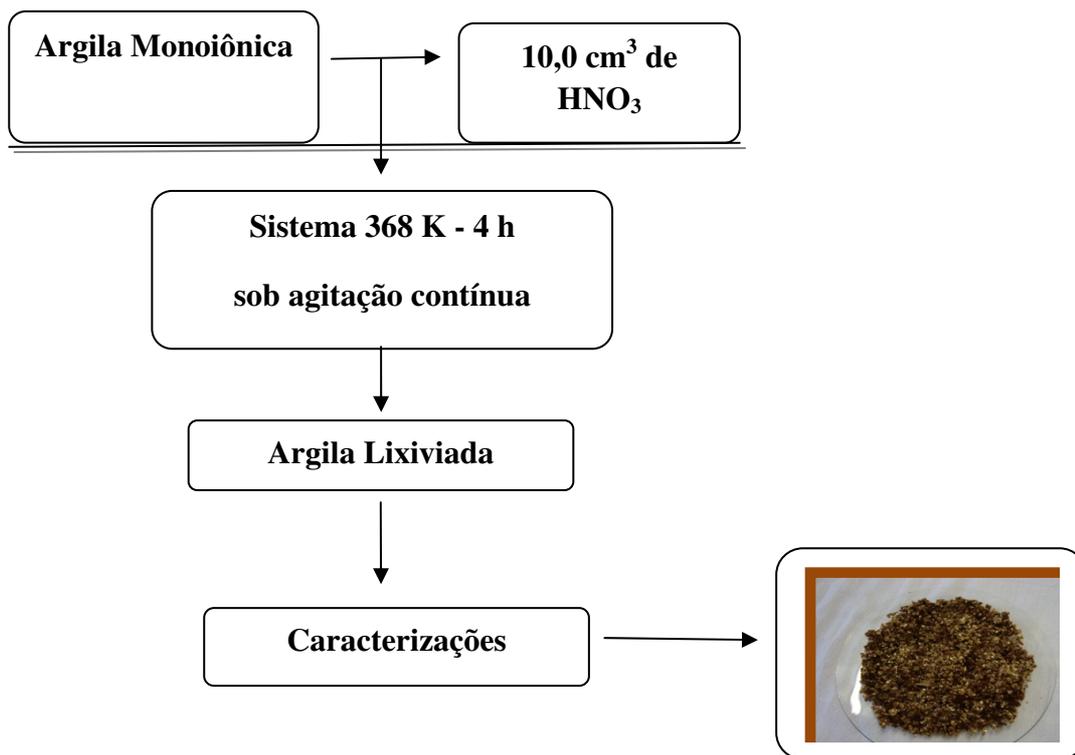
O material obtido anteriormente foi submetido ao tratamento com uma solução de NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> durante 12 h sob agitação e a 323 K. Terminado esse período, o material foi centrifugado e novamente submetido ao mesmo processo por mais duas vezes.

Finalmente, a argila purificada e monoiônica, foi lavada com água deionizada em abundância e secas a vácuo a temperatura ambiente.

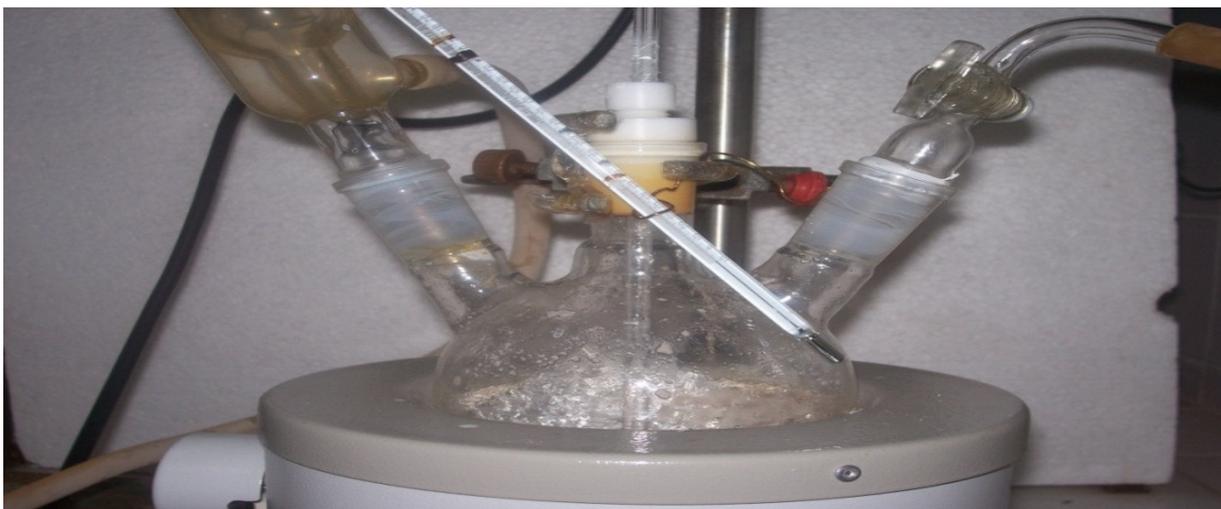
#### 4.3.4 Reação de lixiviação controlada da vermiculita

O mineral monoiônico foi submetido ao tratamento abaixo sob as condições experimentais indicadas:

Inicialmente 200,0 g da vermiculita foi lixiviada com 10,0 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico (1mol dm<sup>-3</sup> por grama de argilomineral), a uma temperatura de 368 K durante 4 horas, sob agitação contínua. O sólido recuperado após o tratamento foi filtrado, lavado com água deionizada até teste de cloreto negativo e seco em estufa a 353 K conforme diagrama ilustrado na Figura 9.



**Figura 9 - Representação do procedimento para obtenção da vermiculita lixiviada(Va).**



**Figura 10 - Sistema utilizado nas reações de modificação de lixiviação da vermiculita.**

#### **4.4 Síntese dos Argilominerais Organofílicos**

Os sólidos organofílicos foram sintetizados a partir da vermiculita sódica altamente hidrofílica, com a adição de sais, contendo ao menos uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono, em uma dispersão aquosa. Nestas dispersões aquosas as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, no maior grau possível, separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas<sup>59</sup>.

Neste estudo foram utilizadas a vermiculita sódica e lixiviada, usando como agentes modificadores os sais orgânicos, sendo estes, o laurilsulfato de sódio, o brometo de tetradeciltrimetilamônio e o brometo de hexadeciltrimetilamônio.

Deste modo, a síntese dos híbridos da argila-surfactante foi feita pelo método de batelada, onde um estudo sistemático foi realizado para avaliar a quantidade de surfactante e o melhor tempo de reação.

Inicialmente foi preparada uma dispersão de 5,0 g do sólido sódico e lixiviado em contato com 20,0 cm<sup>3</sup> de água deionizada durante 24 h, para ocorrer a delaminação das camadas da argila. Passado o tempo de

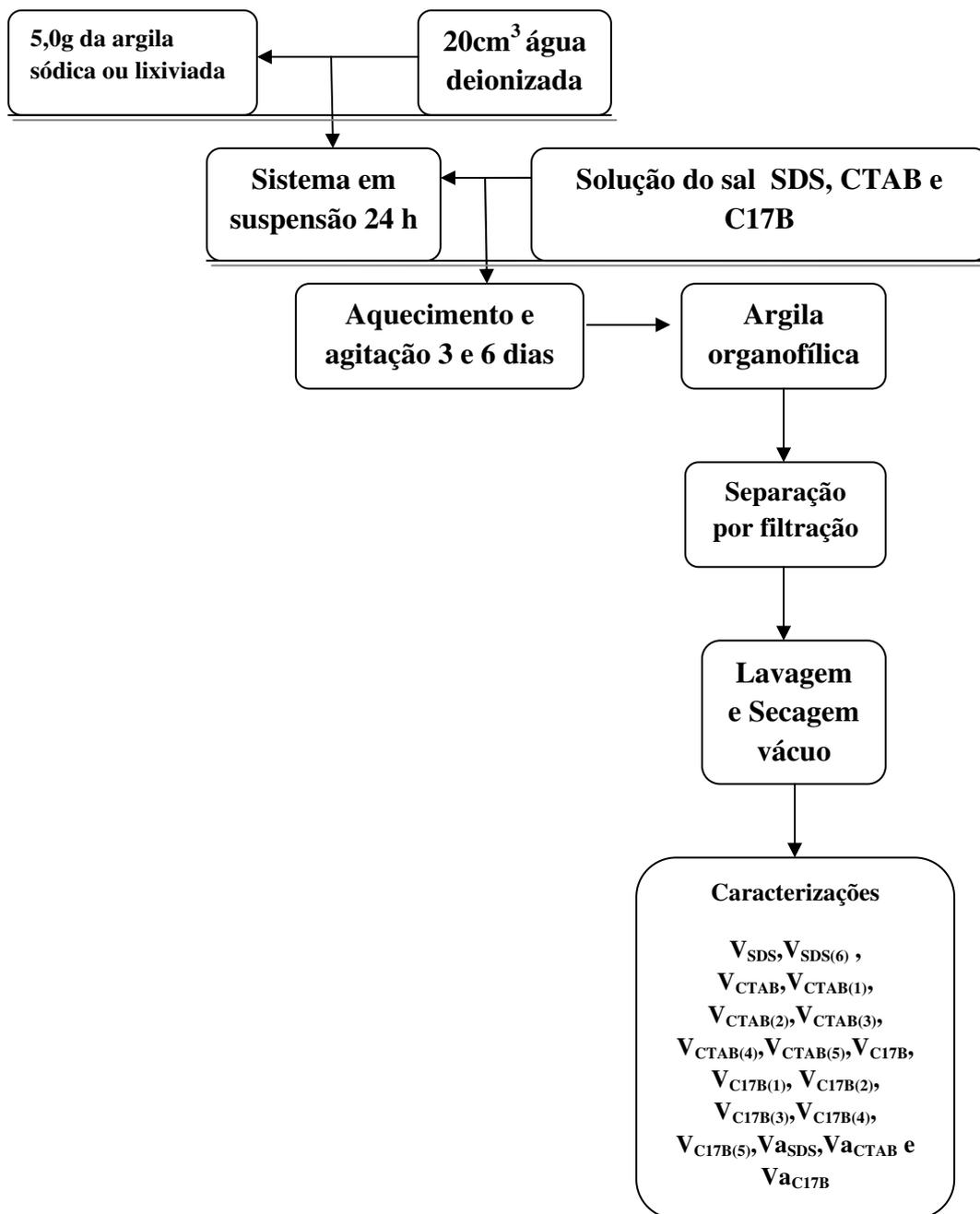
suspensão, 0,1, 0,2 e 0,3 mol dm<sup>-3</sup> de cada sal, foi adicionado lentamente à suspensão da argila. O sistema reagiu sobre agitação magnética à temperatura de 328 K, por um tempo variando entre três a seis dias. O sólido foi separado por filtração, sendo o produto lavado com água deionizada e seco sob vácuo por 48 h a 353 K. As representações do processo adotado para síntese dos sólidos organofílicos encontram-se na Figura 11. Os sólidos sódicos e lixiviados modificados com os surfactantes foram denominados, conforme Tabela 3.

**Tabela 3 - Condições dos diversos ensaios na reação de vermiculita com os sais orgânicos.**

Vermiculita	Sal	Tempo de contato	Superfícies	Concentração
<b>Sódica</b>	SDS	3 dias	<b>V<sub>SDS</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	SDS	6 dias	<b>V<sub>SDS(6)</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	CTAB	3 dias	<b>V<sub>CTAB</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	CTAB	3 dias	<b>V<sub>CTAB(1)</sub></b>	<b>0,2 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	CTAB	3 dias	<b>V<sub>CTAB(2)</sub></b>	<b>0,3 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	CTAB	6 dias	<b>V<sub>CTAB(3)</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	CTAB	6 dias	<b>V<sub>CTAB(4)</sub></b>	<b>0,2 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	CTAB	6 dias	<b>V<sub>CTAB(5)</sub></b>	<b>0,3 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	C17B	3 dias	<b>V<sub>C17B</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	C17B	3 dias	<b>V<sub>C17B(1)</sub></b>	<b>0,2 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	C17B	3 dias	<b>V<sub>C17B(2)</sub></b>	<b>0,3 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	C17B	6 dias	<b>V<sub>C17B(3)</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Sódica</b>	C17B	6 dias	<b>V<sub>C17B(4)</sub></b>	<b>0,2 mol dm<sup>-3</sup></b>

<b>Sódica</b>	C17B	6 dias	<b>V<sub>C17B(5)</sub></b>	<b>0,3 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Lixiviada</b>	SDS	3 dias	<b>V<sub>SDS</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Lixiviada</b>	CTAB	3 dias	<b>V<sub>CTAB</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>
<b>Lixiviada</b>	C17B	3 dias	<b>V<sub>C17B</sub></b>	<b>0,1 mol dm<sup>-3</sup></b>

- No desenvolvimento das reações químicas propostas, inicialmente um estudo sistemático das condições de síntese foi realizado, indicando que após 72 horas, utilizando a concentração de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de cada surfactante e 5,0 g de sólido, não haviam variações significativas do composto orgânico interagido.



**Figura 11 - O fluxograma representa a síntese para procedimento adotado na preparação da modificação superficial do sólido sódico e do lixiviado com os sais orgânicos.**

#### 4.5 Preparação das Soluções do herbicida 2,4D

O herbicida 2,4 D foi utilizado em solução aquosa. A preparação envolveu a obtenção de uma solução estoque de 500 ppm, partindo-se do sólido que foi inicialmente diluído em metanol sendo o volume completado com água deionizada. Os padrões nas concentrações desejadas foram obtidos por diluições a partir da solução estoque. Trabalhou-se com soluções de concentrações de **1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ppm.**

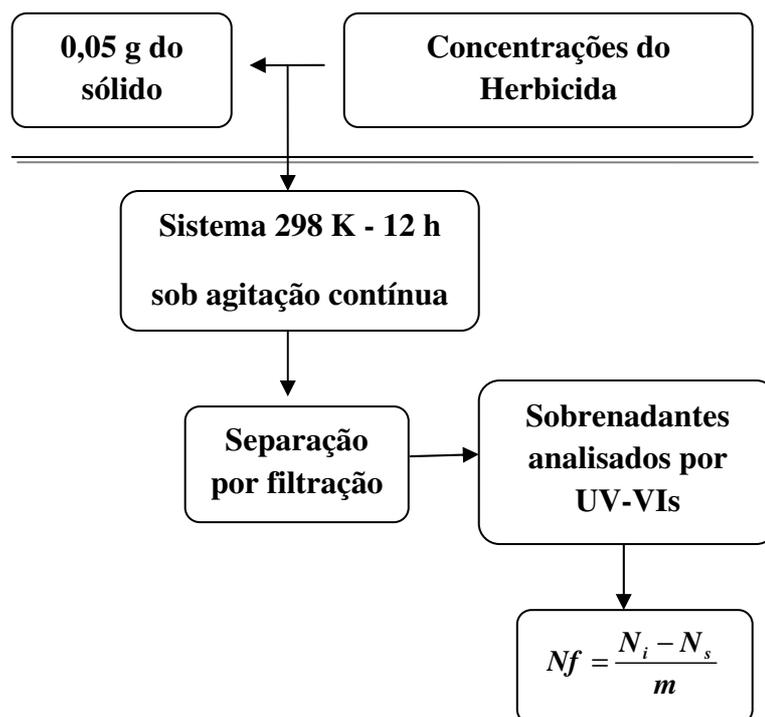
#### 4.6 Isotermas de adsorção do herbicida 2,4 D

A obtenção das isotermas de adsorção foi realizada pelo método de batelada, onde uma massa de 0,05 g do sólido foi suspenso em uma solução aquosa contendo diferentes concentrações do herbicida entre 1 e 50 ppm, sob agitação magnética durante um período de 12 h, à temperatura de 298 K. Após esse período, o material sólido foi separado por filtração, sendo o teor do herbicida na solução sobrenadante determinado por espectrofotometria na região do ultravioleta em um Espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 199 nm. Conhecendo-se assim a concentração de cada herbicida no equilíbrio do processo de adsorção na interface sólido-solução, foi determinado a quantidade de matéria de herbicida adsorvido por grama da matriz, dado

pela equação 2: 
$$Nf = \frac{N_i - N_s}{m}$$
 em que  $N_i$  e  $N_s$  são os quantidade de matéria de herbicida no início e no final do processo na solução respectivamente e  $m$  a massa do sólido utilizado. Com estas determinações as diversas isotermas dos processos de adsorção foram obtidas para o herbicida 2,4D, conforme procedimento ilustrado na Figura 12.

- Este procedimento foi repetido para cada híbrido obtido.

- O critério de escolha para os ensaios de adsorção do herbicida 2,4D em solução aquosa nos híbridos foram feitos levando-se em consideração o melhor tempo de reação 72h, juntamente com os melhores resultados relativos às moléculas orgânicas adsorvidas (Nf).



**Figura 12 - Representação do procedimento adotado para obtenção das isotermas de interação entre os grupos orgânicos e os híbridos da vermiculita.**

## 4.7 Caracterizações

Na caracterização, as amostras dos sólidos precursores e organofílicos foram submetidas às seguintes procedimentos analíticos.

### 4.7.1 Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400. A análise elementar de carbono, hidrogênio e enxofre são importantes para determinar a efetividade da imobilização da molécula do surfactante sobre a superfície do esqueleto inorgânico.

#### 4.7.2 Difratometria de Raios-X

As amostras de vermiculita original e trocada com os surfactantes foram caracterizadas por difração de Raios-X. O aparelho utilizado foi um difratômetro de Raios-X, modelo XD3A, marca Shimadzu, com velocidade de varredura de 0,03  $\theta/s$ , utilizando como fonte de radiação o  $CuK\alpha$   $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$  e  $2\theta=1,5-70^\circ$ , voltagem de 2 kV, à temperatura ambiente. Dentre as várias técnicas de caracterização de argilominerais, a análise de DRX é importante para identificar a cristalinidade do material, bem como é possível determinar se ocorreu expansão ou contração do espaço interlamelar antes e após a intercalação ou mesmo após a reação de lixiviação.

A difração de Raios-X é interpretada pela Lei de Bragg, através da Equação 3, 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.

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{(Equação 3)}$$

**Onde:**

**d** = distância interlamelar nm

**$\theta$**  = ângulo de difração

**$\lambda$**  = comprimento de onda dos Raios-X incidentes

**n** = número inteiro

### 4.7.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier, utilizando plataforma de ATR na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica baseada nos modos de vibração de grupos funcionais, presentes nas amostras. A análise dos espectros na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização, pois fornece uma avaliação qualitativa da presença de grupos funcionais próprios do argilomineral puro e modificado.

### 4.7.4 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 1090, em um intervalo de 300 a 1200 K, com razão de aquecimento de 0,16  $\text{Ks}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio.

A termogravimetria é uma técnica basicamente quantitativa por natureza, em que variações de massa podem ser determinadas de forma precisa. Entretanto, faixas de temperatura em que tais variações de massa ocorrem são qualitativas e dependem das características da amostra e do aparelho. Esta técnica foi útil para a avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, avaliando assim a estabilidade térmica da vermiculita pura e organicamente modificada.

#### **4.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura**

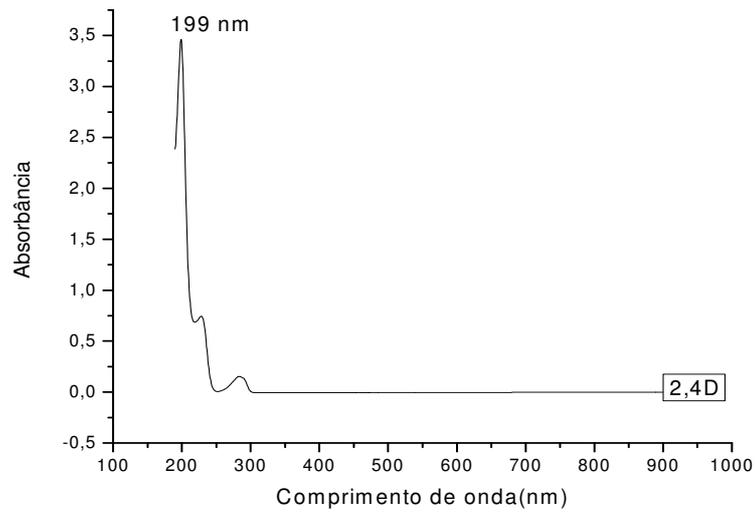
As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio JEOL-300, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento de Plasma Science. A microscopia permite obter dados sobre a morfologia e tamanho das partículas formadas.

#### **4.7.6 As análises quantitativas do herbicida 2,4D**

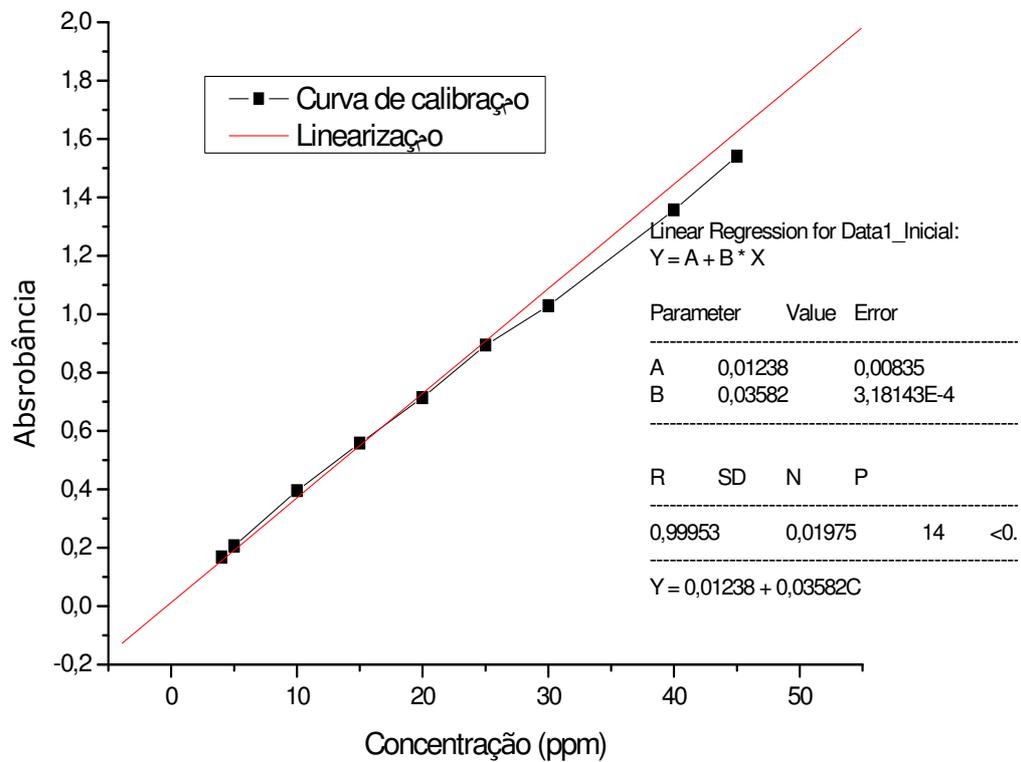
As análises quantitativas do herbicida 2,4D foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-Vis marca Thermo Nicolet modelo 380, equipado com acessório Smart Orbit, no comprimento de onda de 199 nm.

O espectro de varredura na região do ultravioleta-visível para o herbicida 2,4 D, utilizando uma solução mãe de 30ppm, foi realizado em um Espectrofotômetro UV-Vis marca Shimadzu modelo 2550. O espectro de varredura na região do UV-Vis encontra-se na Figura 13.

A absorbância de maior comprimento de onda ( $\lambda$  máximo) foi em 199 nm para o herbicida (ácido 2,4 diclorofenoxiacético).



**Figura 13 - Espectro de ultravioleta-vísivel UV-Vis para o herbicida 2,4D.**



**Figura 14 - Curva de calibração obtida para isotermas de adsorção do herbicida 2,4D em solução aquosa.**

## **5. Resultados e Discussão**

Os filossilicatos são muito reativos, especialmente por causa da presença de grupos hidroxilados no espaço interlamelar e na superfície. Em solução, um sistema heterogêneo é constituído, no qual o equilíbrio ocorre na interface sólido-líquido, onde os cátions livres na região interlamelar podem ser trocados pelos cátions presentes em solução, permitindo a formação de matrizes híbridas de natureza inorgânica-orgânica, quando se usa um agente modificador de natureza orgânica. Nessa direção, a sugestão deste trabalho foi buscar a obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos utilizando moléculas surfactantes, visando aplicação final na adsorção do herbicida 2,4D. Além disso, foram abordadas as diversas caracterizações com a vermiculita original e saturada com surfactante após o processo de intercalação. A seguir serão apresentados os resultados para os materiais híbridos produzidos.

### **5.1 Caracterização da vermiculita antes das reações com os surfactantes**

#### **5.1.1 Composição química**

A composição química da vermiculita, na identificação de seus constituintes, é de fundamental importância para a sua aplicação em inúmeros processos. A análise química, geralmente, é realizada segundo o método clássico que, apesar de demorado, permite a obtenção de resultados bastante precisos. Nos últimos tempos, com o desenvolvimento de técnicas modernas, a análise de argilominerais tem sido realizada utilizando-se métodos instrumentais. As determinações usuais são: perda ao fogo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Nesse procedimento

analítico foi utilizada a argila natural. É importante ressaltar que, a argila sódica tratada apresentará uma composição ligeiramente diferente, uma vez que deverão estar ausentes matéria orgânica, e uma maior quantidade de sódio devido a troca preliminar com o sódio. Neste aspecto, os resultados da análise química da vermiculita natural estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Análise química da vermiculita natural**

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

Os dados sugerem um mineral de boa qualidade tendo em vista a ausência de metais pesados com exceção do ferro, muito comum nesse tipo de materiais e altos teores de silício, alumínio e magnésio. A perda ao fogo (aquecimento a 1276 K) foi de 18,93% deve-se, principalmente, a água intercalada de coordenação, a decomposição dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>. Além destes, compostos como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação. As baixas porcentagens dos constituintes CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O indicam que os cátions trocáveis são Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. Considerando os dados presentes, a fórmula estrutural da amostra estudada, mostrou a seguinte composição geral: Al<sub>1,66</sub>Si<sub>6,85</sub>Mg<sub>4,68</sub>O<sub>20</sub>OH<sub>4</sub>Ca<sub>0,128</sub>Na<sub>0,032</sub>K<sub>0,094</sub>Fe<sub>0,63</sub>.

A capacidade de troca catiônica (CTC) para a vermiculita foi calculada pelo método de saturação com o íon amônio<sup>60</sup>, cujo valor foi 131 meq/100 g.

A ativação dos sólidos pelo tratamento ácido foi acompanhada pela análise química dos seus principais constituintes, listados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Análise química da vermiculita natural e do sólido lixiviado a 1Molar**

Constituintes	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO%
Ver	44,62	9,18	5,46	20,44
Va	47,60	7,54	5,29	13,82

A amostra lixiviada demonstrou algumas mudanças em relação à composição da vermiculita natural. Os dados da análise química mostram que há um aumento relativo na quantidade de silício no argilomineral, após o tratamento com o ácido, devido à lixiviação dos outros metais conforme mostrados na Tabela 5. Considerando os dados presentes, a fórmula estrutural da amostra estudada, mostrou a seguinte composição geral: **Al<sub>1,445</sub>Si<sub>7,745</sub>Mg<sub>3,36</sub>Fe<sub>0,64</sub> O<sub>20</sub>OH<sub>4</sub> Na<sub>0,06</sub>**.

### 5.1.2 Análise elementar

Partindo-se dos percentuais de carbono e nitrogênio presentes nas superfícies sintetizadas foi possível determinar a quantidade das moléculas orgânicas ancoradas. Estes dados permitem ainda comparar as relações C/N teórico e experimental. Estes valores de análise elementar obtidos encontram-se listados na Tabela 6. A relação molar teórica C/N para C<sub>17</sub>H<sub>38</sub>NBr é 17 e para C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr é 19. Essas relações C/N teóricas foram obtidas levando-se em consideração a estrutura química dos sais orgânicos.

Pelos dados da análise elementar de nitrogênio verificou-se que as quantidades máximas de grupos nitrogenados imobilizados nos materiais híbridos foram 1,00, 1,157, 0,721 e 0,803 mmolg<sup>-1</sup> para V<sub>C17B</sub>, V<sub>CTAB</sub>, Va<sub>C17B</sub> e Va<sub>CTAB</sub> respectivamente, sugerindo a efetividade das reações.

**Tabela 6 - Análise elementar de carbono C, Hidrogênio H, Nitrogênio N, número de grupos intercalados Nf e relação molar C/N experimental e C/N teórico dos materiais modificados.**

Sólidos	C/%	H/%	N/%	Nf/mmolg <sup>-1</sup>	C/NExp	C/NTeo
V <sub>SDS</sub>	<b>19,255</b>	<b>4,665</b>	-	<b>1,34*</b>	-	-
V <sub>C17B</sub>	<b>20,35</b>	<b>4,87</b>	<b>1,395</b>	<b>1,00</b>	<b>16,95</b>	<b>17</b>
V <sub>CTAB</sub>	<b>26,35</b>	<b>5,22</b>	<b>1,62</b>	<b>1,157</b>	<b>18,97</b>	<b>19</b>
Va <sub>SDS</sub>	<b>1,08</b>	<b>1,66</b>	-	<b>0,075*</b>	-	-
Va <sub>C17B</sub>	<b>14,69</b>	<b>3,14</b>	<b>1,01</b>	<b>0,721</b>	<b>16,97</b>	<b>17</b>
Va <sub>CTAB</sub>	<b>18,3</b>	<b>3,35</b>	<b>1,125</b>	<b>0,803</b>	<b>18,99</b>	<b>19</b>

\*Valor estimado pelo teor de Carbono

Sugere-se que há uma melhor interação dos surfactantes catiônicos (C<sub>17</sub>H<sub>38</sub>NBr e C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr) e a vermiculita sódica, o que já era esperado pelo fato da possibilidade de interação com as cargas negativas existentes nas suas lamelas, sugerindo que a modificação ocorra através de troca iônica. Já em relação ao surfactante aniônico (NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>S), sugere-se a sua baixa interação com os grupos hidroxilas existente na extremidade ou na própria superfície lamelar, formando ligações de hidrogênio. Este tipo de interação deve ser menos favorecida, devido à presença de carga negativa na lamela, ocorrendo um efeito de repulsão.

Por outro lado, conforme se observa na Tabela 6, as razões molares C/N calculadas são muito próximas aos valores teóricos. Isto indica que as moléculas não sofreram alteração estrutural ou quebra durante a formação do híbrido da vermiculita.

### 5.1.3 Difractometria de Raios-X

A vermiculita, por ser um argilomineral lamelar com empilhamento de camadas, permite duas possibilidades de reações de modificação, as que envolvem o ancoramento na superfície ou as que abrangem a região

interlamelar. Por isso, se tornou fundamental que as amostras de argilominerais organofílicos modificados com os diferentes sais, fossem caracterizadas por difração de Raios-X, para identificar se ocorreu o aumento ou diminuição no espaçamento basal, em função da variação da concentração do surfactante.

A difração de Raios-X é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de surfactante e argilominerais. A técnica permitir avaliar a obtenção de um híbrido organofílico através da comparação dos valores dos espaçamentos basais, do sólido precursor com um argilomineral modificado quimicamente<sup>61</sup>.

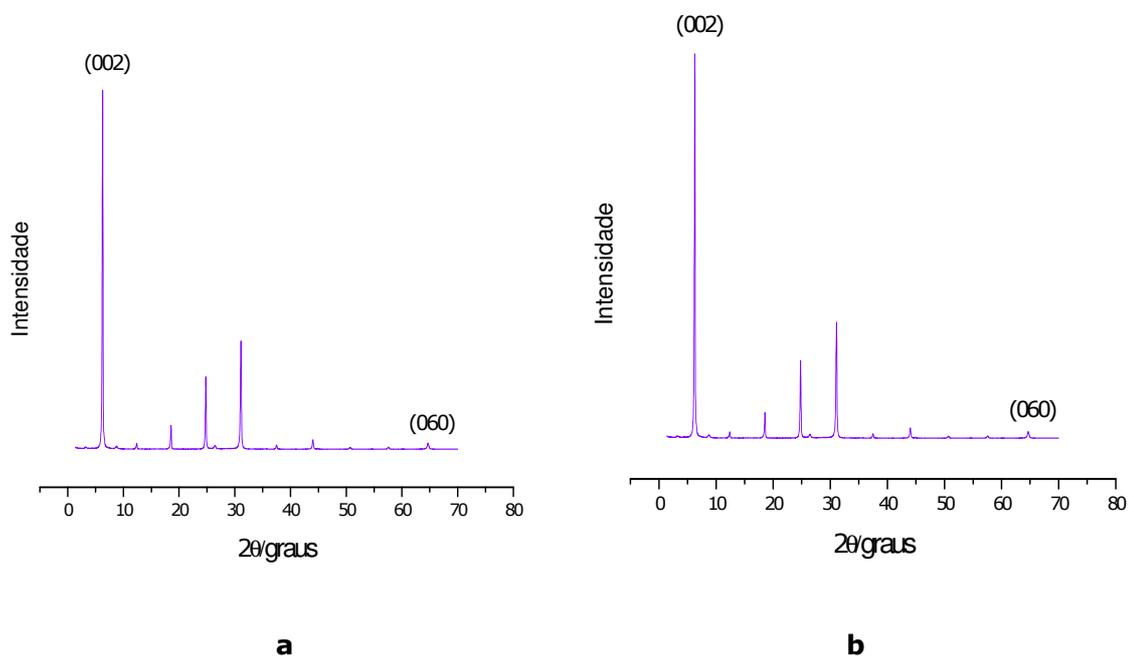
As Figuras 15(a) e 15(b) mostram os difratogramas de Raios-X da vermiculita pura e sódica. O primeiro pico representa a reflexão no plano (002), correspondendo a  $2\theta = 6,28^\circ$  igual a uma distância interlamelar de 1,406 nm. Este valor corrobora com o fornecido na literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita<sup>62</sup>, possuindo uma seqüência de lamelas regulares e bem organizadas, como indicado na série de reflexões mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7 - Dados experimentais de DRX para vermiculita pura**

00l	2 $\theta$ graus	d(nm)= $n\lambda/2\text{sen}\theta$
<b>002</b>	6,28	1,406
<b>004</b>	12,38	0,714
<b>006</b>	18,56	0,478
<b>008</b>	24,8	0,359
<b>010</b>	31,1	0,287
<b>060</b>	64,66	0,144

Os dados de DRX apresentados na Figura 14(a) indica que a vermiculita é de alta pureza e cristalinidade. A reflexão no plano (060)

permite a diferença entre minerais dioctaédricos e trioctaédricos, pois a dimensão de *b* na cela unitária é sensível ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica. O mineral é classificado como dioctaédrico se os valores de *d* (060) estiverem entre 0,149 e 0,150 nm, e como trioctaédrica para o intervalo de 0,151 e 0,153 nm. Nesse caso, o valor de (**d**) na reflexão do plano (060) para a vermiculita estudada foi 0,144 nm, indicando que a mesma é do tipo dioctaédrica.



**Figura 15 - Difratoograma de Raios-X da vermiculita pura (a) e sódica (b).**

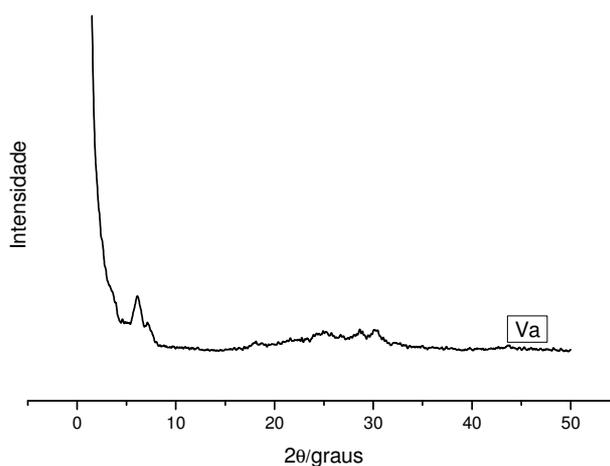
A Figura 15(b) mostra os dados de DRX da vermiculita sódica ( $VNa^+$ ). As distâncias interlamelares (*d*) para vermiculita sódica ratificam com os encontrados na literatura<sup>62</sup>. Todas as reflexões são características da vermiculita pura. A reflexão no plano (002), corresponde a  $2\theta=6,027^\circ$  igual de uma distância interlamelar de 1,465 nm. Deste modo, observou-se que não houve alterações expressivas, em relação ao difratograma da vermiculita pura.

As diferenças nos difratogramas do sólido puro, sódico, lixiviado e os híbridos derivados da vermiculita, foram avaliados a fim de acompanhar a

entrada ou o ancoramento dos surfactantes no esqueleto inorgânico e as diferenças entre os mesmos.

Após o tratamento de lixiviação a estrutura do argilomineral foi afetada, o que já era esperado devido à ação agressiva do ácido inorgânico<sup>63</sup>. De forma clara, é possível perceber que a intensidade do pico referente ao plano (002), como mostrados nas Figuras 16 e 17, diminui consideravelmente, sugere-se que esse fato é devido à redução na cristalinidade do material.

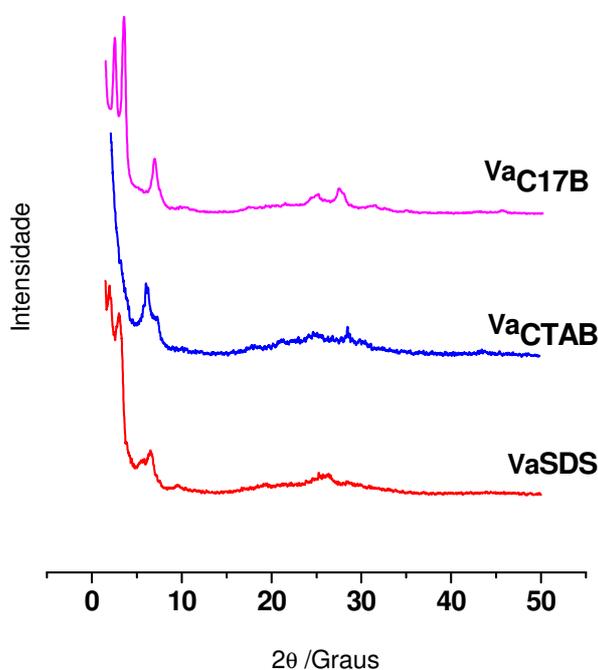
Esse comportamento é referente à quantidade de metais dissolvidos e a esfoliação das lamelas do argilomineral. No processo o ataque ácido induz mudanças na estrutura cristalina de minerais aluminosilicatos, devido à dissolução dos íons estruturais e rearranjo da estrutura<sup>64</sup>. Este resultado é esperado, pois a destruição parcial da estrutura do mineral aumenta consideravelmente, à medida que os cátions de alumínio e ferro estruturais são dissolvidos



**Figura 16 - Representação do difratograma de Raios-X para vermiculita lixiviada (Va).**

Nos difratogramas de Raios-X dos híbridos organofílicos visualizados nas Figuras 17 e 19, houve o aparecimento múltiplos picos entre

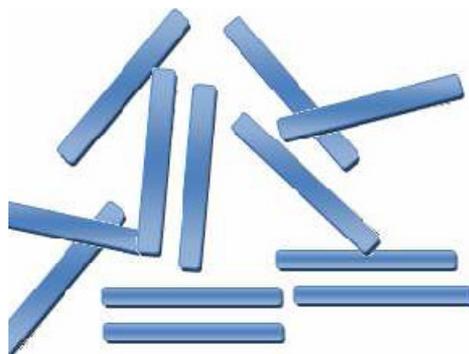
2 e 9 graus  $2\theta$ . Sugere-se que esse evento pode ser tanto de interferência, como também da indicação da existência do surfactante no esqueleto do argilomineral, vistas através das modificações nas distâncias nos espaçamentos basais. Outra consideração também é feita sobre água adsorvida entre as galerias do sólido parcialmente organofílico, o que também proporciona separação das camadas e o aparecimento de novos picos<sup>61</sup>.



**Figura 17 - Representações dos difratogramas de Raios-Xda da vermiculita lixiviada após as reações com os sais orgânicos.**

Após o tratamento ácido, identificamos a diminuição de vários picos na região entre 25 e 45 graus  $2\theta$ , sugere-se que ocorreu a destruição

parcial da estrutura cristalina parcial da vermiculita, tornando amorfa e esfoliada a matriz inorgânica.



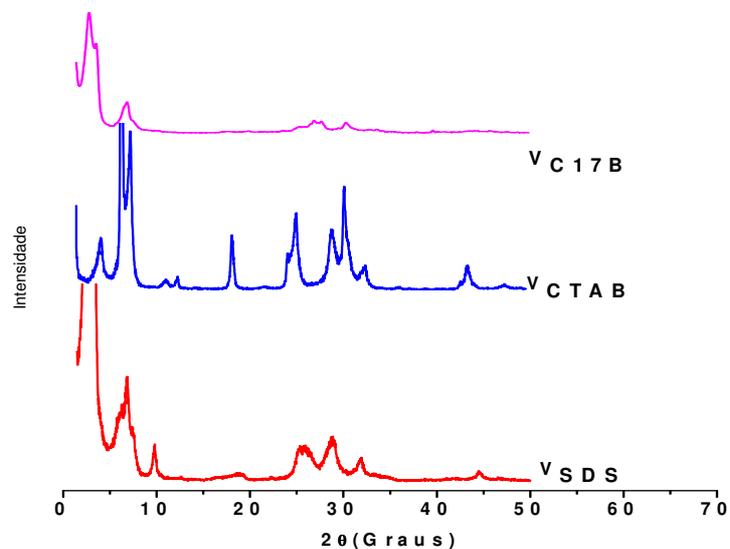
**Figura 18 - Esfoliação das lamelas da vermiculita após o tratamento com ácido.**

A Tabela 8 apresenta os dados experimentais dos espaçamentos basais obtidos para os híbridos da vermiculita.

**Tabela 8 – Dados de DRX para formas organofuncionalizadas da vermiculita**

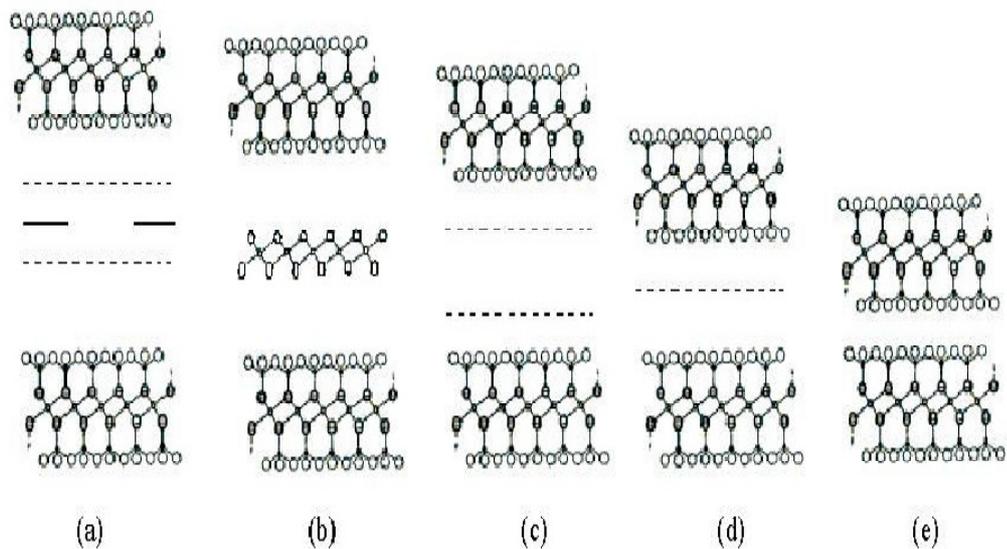
<b>00l</b>	<b>2θgraus</b>	<b>d(nm)=nλ/2senθ</b>
<b>V<sub>SDS</sub></b>	6,72	1,313
<b>V<sub>CTAB</sub></b>	6,48	1,363
<b>V<sub>C17B</sub></b>	6,8	1,375
<b>Va<sub>SDS</sub></b>	6,38	1,384
<b>Va<sub>CTAB</sub></b>	6,48	1,363
<b>Va<sub>C17B</sub></b>	6,93	1,274

Nos difratogramas dos vermiculita sódica intercalada com grupos orgânicos, observa-se que as reflexões apresentadas para amostra original e sódica são conservadas, indicando que a cristalinidade do material não se altera drasticamente após as reações de modificação com os sais orgânicos, conforme visualização na Figura 19.



**Figura 19 - Difratoograma de Raios-X da vermiculita sódica após as reações com os sais orgânicos.**

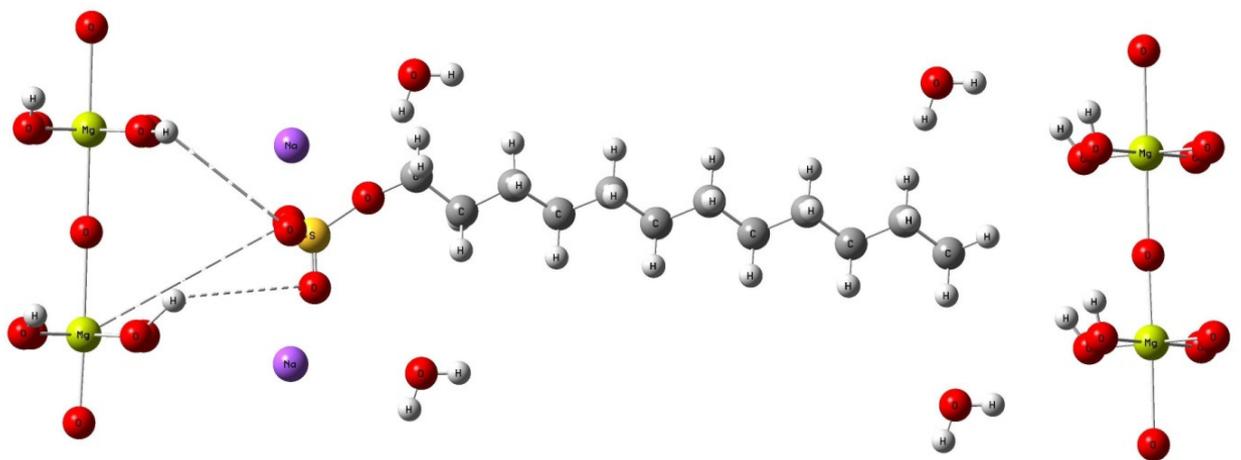
Observou-se que o espaçamento basal para os híbridos modificados foram menores do que na sua forma pura e sódica, como listados na Tabela 8. Considerando que a reação ocorra preferencialmente na região interna do sólido, pode-se dizer que esta diminuição é devido ao deslocamento dos cátions hidratados da região entre as lamelas com a entrada do surfactante, com acomodação da molécula orgânica de forma paralela no espaço interlamelar.



**Figura 20 - Varias fases de hidratacao para a vermiculita: (a) 1,481 nm, (b) 1,436 nm, (c) 1,382 nm, (d) 1159 nm e (e) 902 nm.**

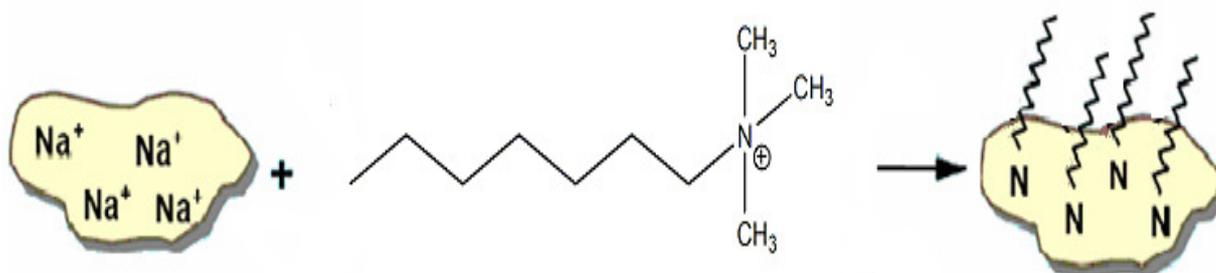
Os dados fornecidos pela literatura mostram que dependendo do grau de hidratação, diferentes fases podem ser formadas conforme ilustra a Figura 20.

Partindo-se das informações obtidas pela caracterização de DRX, foram sugeridas as reações de modificação química das argilas organofílicas com o laurilsulfato de sódio através de ligação de hidrogênio ou se coordenando com os cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , conforme ilustração apresentada na Figura 21.



**Figura 21 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita sódica com o laurilsulfato de sódio.**

Para os sais de brometo de hexadeciltrimetilamônio e de brometo de tetradeciltrimetilamônio, foram sugeridas interações por troca iônica do  $\text{Na}^+$  com o radical orgânico dos sais quaternários. Os sais utilizados na modificação possuem um grupo de hidrocarboneto de cadeia longa, ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, que é onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas da vermiculita, estes cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis. Desta forma, os cátions de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica<sup>65</sup>, essa interação é sugerida na Figura 22.



**Figura 22 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita sódica para os sais quaternários de amônio.**

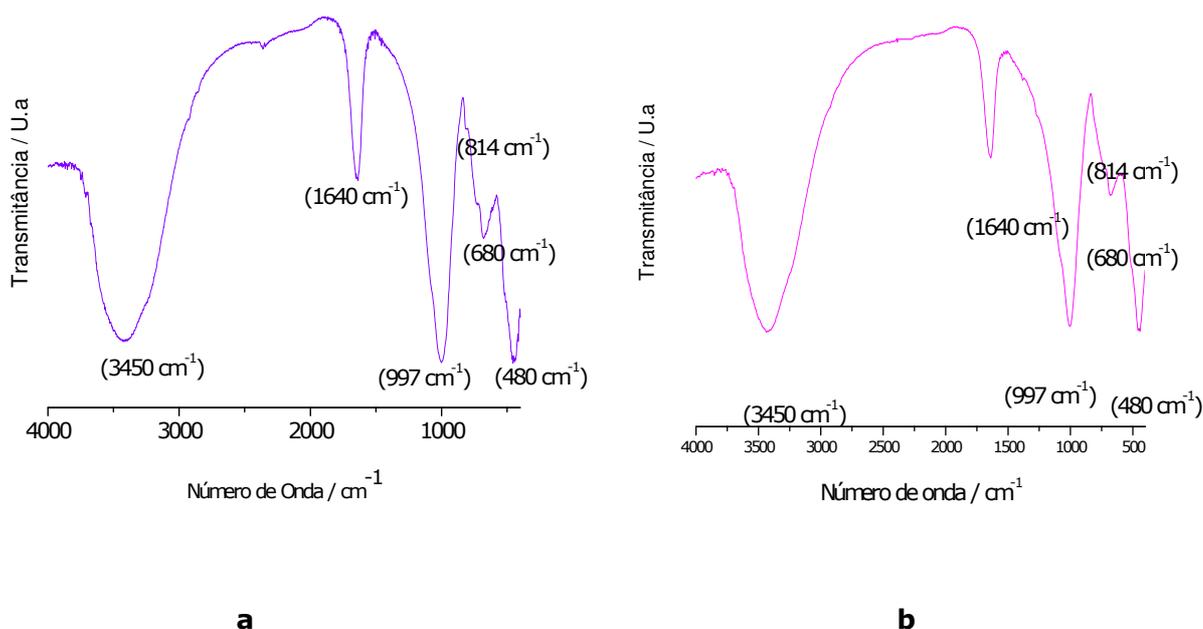
## 5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é útil, para fornecer dados qualitativos de certos grupos funcionais e os tipos de ligação, auxiliando em um melhor entendimento da estrutura do argilomineral.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho também é muito útil no estudo de sólidos organofílicos, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar dos sólidos inorgânicos<sup>40,61</sup>.

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita pura e sódica, mostrados nas Figuras 23(a) e 23(b), apresentaram uma banda de

absorção larga e intensa em  $3450\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H e da água adsorvida na região interlamelar, outra banda em aproximadamente  $1640\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e águas adsorvidas na superfície por ligações de hidrogênio. Outra banda de intensidade forte é observada em  $997\text{ cm}^{-1}$ , sendo referente ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas<sup>66,68</sup>. Outras absorções foram observadas em  $814\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de deformação da ligação Al-OH, em  $680\text{ cm}^{-1}$  associado à deformação da ligação Al-O e em  $480\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação da ligação Si-O.

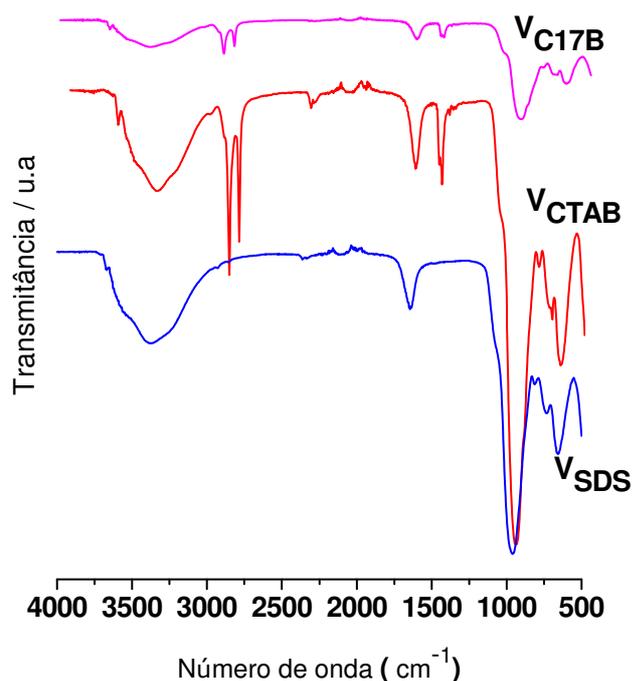


**Figura 23 - Espectro de infravermelho da vermiculita pura e sódica respectivamente no intervalo de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .**

A espectroscopia infravermelha da vermiculita modificada com os surfactantes foi dividida em seções de acordo com os grupos funcionais. De forma clara é possível perceber uma grande similaridade do conjunto

de bandas em todos os espectros, representados nas Figuras 24 e 25(b) em relação ao sólido precursor.

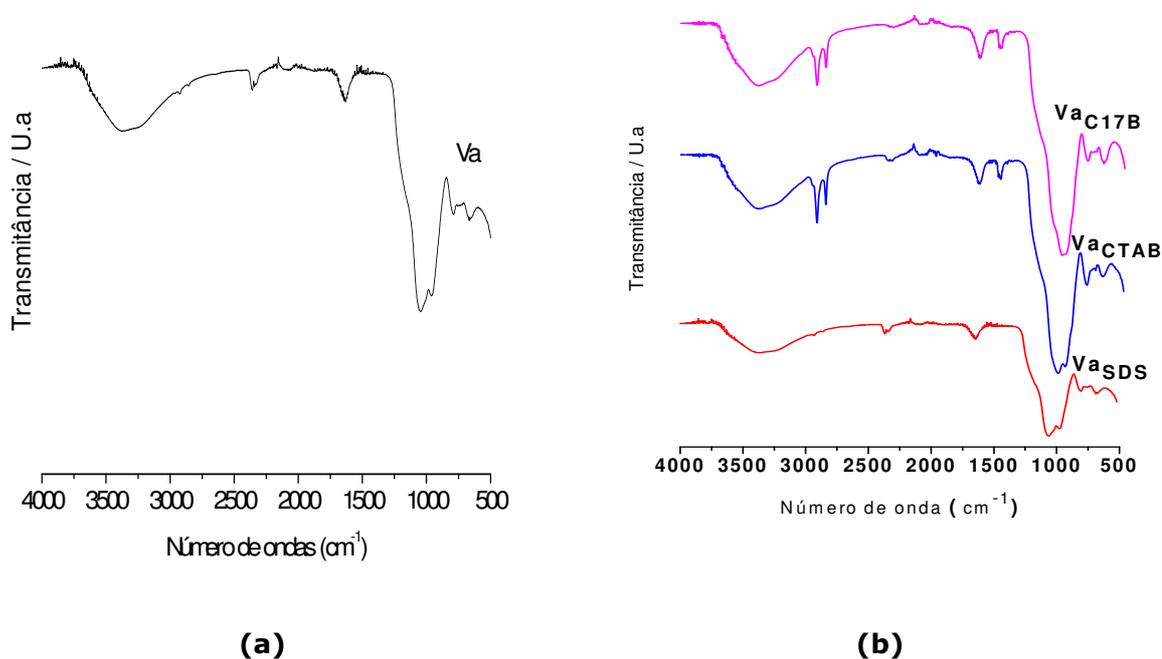
Os espectros na região do infravermelho tanto do sólido precursor ( $VNa^+$ ), do lixiviado e dos híbridos da vermiculita, são bastante semelhantes com relação às absorções relativas à estrutura inorgânica característica do argilomineral discutidas anteriormente.



**Figura 24 - Espectro de infravermelho da vermiculita sódica intercalada com os surfactantes no intervalo de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .**

Nos espectros de infravermelho dos sólidos organofílicos Figuras 24 e 25(b), verificam-se o aparecimento de novas bandas. Observou-se que para as amostras derivadas da vermiculita sódica intercalada com os grupos orgânicos, apareceu uma banda próxima de 3680  $cm^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural Al-OH dos sítios octaédricos próprios do argilomineral. Esta banda não foi observada nos espectros dos

sólidos lixiviados, provavelmente por causa do tratamento ácido. O tratamento de minerais com ácidos inorgânicos tanto em alta concentração como a temperaturas altas se refere à ativação ácida com formação de materiais porosos<sup>69</sup>. O ataque ácido induz mudanças na estrutura cristalina do aluminossilicatos devido à dissolução dos íons estruturais e rearranjo da estrutura, ocasionando a exposição dos grupos hidroxilas, proporcionando a formação de novos sítios ácidos de Bronsted-Lowry deixando os sólidos mais reativos<sup>64,70,71</sup>. Em todos os sólidos representados nas Figuras 24, 25(a) e 25(b) visualizam-se uma banda próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuídas as vibrações do estiramento OH presente na superfície do argilomineral, além da água adsorvida por ligações de hidrogênio encontrados no espaço interlamelar<sup>71,72</sup>. De forma evidente é possível perceber a sua acentuada diminuição, confirmando a obtenção do híbrido organofílico, sendo esta mais acentuada na amostra  $V_{C17B}$  e  $V_{aSDS}$  conforme mostrado nas Figuras 24 e 25(b).



**Figura 25 - Espectro de infravermelho da vermiculita ácida(a) e seus derivados (b) após a reação de intercalação com os surfactantes no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .**

Para os novos sólidos, visualizados nas Figuras 24 e 25(b), os espectros mostram o aparecimento de novas bandas, de intensidades diferentes próximas em 2900 e 2870  $\text{cm}^{-1}$ , sendo relativas aos modos de vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente<sup>71,73</sup>, indicando o sucesso na reação de modificação.

As bandas de intensidades diferentes em aproximadamente 1650 a 1698  $\text{cm}^{-1}$  aparecem em todas as amostras estudadas, com maior ou menor intensidade, sendo relativa à deformação angular da ligação vibracional (OH) das moléculas de águas de hidratação, presentes nos híbridos da vermiculita ( $V_{\text{SDS}}$ ,  $V_{\text{C17B}}$ ,  $V_{\text{CTAB}}$ ,  $V_{\text{aSDS}}$ ,  $V_{\text{aC17B}}$ ,  $V_{\text{aCTAB}}$ )<sup>67</sup>. Também foram observadas bandas de pequenas intensidades nas regiões próximas a 1480  $\text{cm}^{-1}$  para os sólidos  $V_{\text{C17B}}$ ,  $V_{\text{aC17B}}$ ,  $V_{\text{CTAB}}$  e  $V_{\text{aCTAB}}$  sendo correspondentes as bandas de deformações angulares assimétricas dos grupos metila do nitrogênio quaternário [ $\text{N}-(\text{CH}_3)_3$ ], sugerindo que os cátions de amônio estão presentes na estrutura modificada do sólido, indicando a presença do surfactante nas argilas confirmando sua organofilização<sup>73</sup>. Existe uma grande dificuldade na caracterização de bandas de grupos funcionais contendo nitrogênio já que suas bandas são facilmente sobrepostas por outros grupos que absorvem na mesma região.

O mesmo pode-se dizer do para compostos contendo enxofre, como é o caso dos sólidos  $V_{\text{SDS}}$  e  $V_{\text{aSDS}}$ . Possivelmente a banda larga referentes ao estiramento do grupo [ $\text{N}-\text{CH}_3$ ]<sub>3</sub> em torno de 3250  $\text{cm}^{-1}$  deve estar sobrepostas devido às bandas largas do estiramento O-H próprias do argilomineral. O mesmo ocorre com a banda associada à deformação da ligação S-O que aparecem na região próxima a 975  $\text{cm}^{-1}$  que deve estar ocultada por causa do estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais<sup>72</sup>.

Nos sete espectros Figuras 24, 25(a) e 25(b) são visualizadas bandas de intensidades diferentes próximas a  $970\text{ cm}^{-1}$ , que consistem ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al das folhas tetraédricas e octaédricas<sup>66,68</sup>. Sendo possível identificar também, sua divisão para os híbridos lixiviados, sugerindo que esse processo está relacionado à formação de novos grupos hidroxilas, já que esses grupos são abundantes em argilas ativadas pelo tratamento ácido.

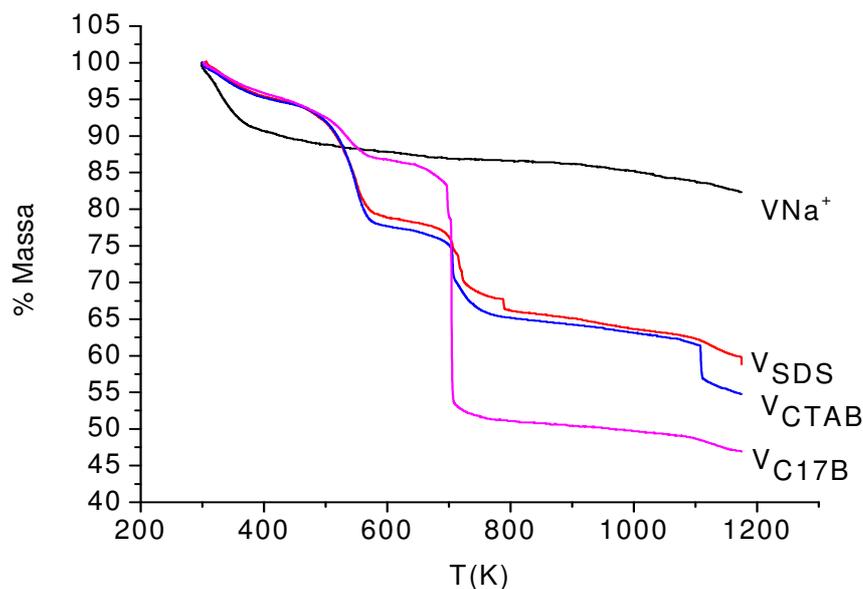
As bandas visualizadas nos híbridos entre  $600$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  foram associadas à deformação angular do grupo Al-O, as quais diminuíram expressivamente de intensidade nos híbridos lixiviados Figura 25(b) devido à exposição dos sítios octaédricos e tetraédricos após a lixiviação.

A presença das respectivas bandas devido aos grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{N}-(\text{CH}_3)_3$  nos espectros de infravermelho dos argilominerais organofílicos resultantes do tratamento com os sais, comprovam que houve a modificação da vermiculita precursora.

É importante salientar que as vibrações e deformações decorrentes da estrutura do argilomineral se mantiveram em todos os espectros, comprovando que mesmo com as modificações a estrutura não foi comprometida.

### **5.3 Análise termogravimétrica**

O comportamento térmico dos diversos sólidos foi acompanhado por meio de curvas termogravimétricas. Essas são úteis para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico, bem como a influencia da lixiviação ácida e também as etapas de desidratação e decomposição do sólido precursor e suas formas modificadas<sup>61</sup>.



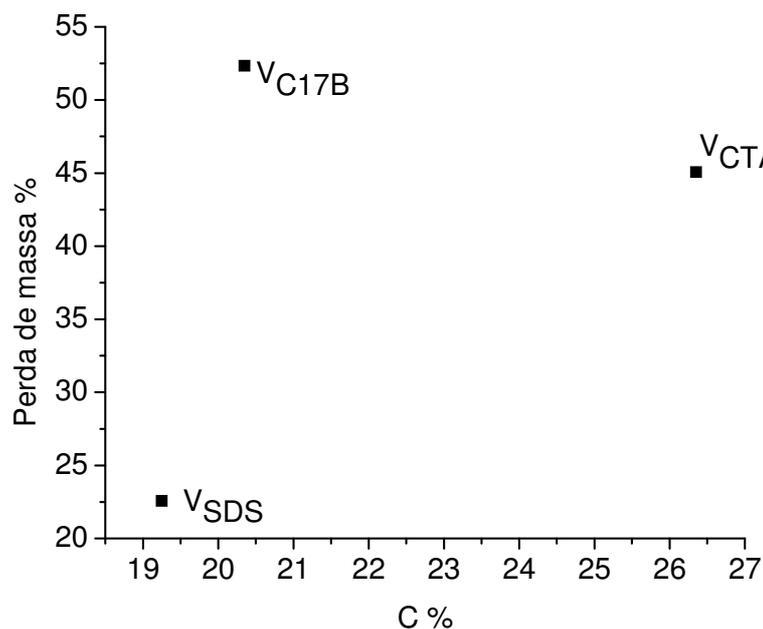
**Figura 26 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica e suas formas organofuncionalizadas.**

Para o sólido  $VNa^+$  conforme Figura 26, a curva termogravimétrica apresenta duas etapas de perda de massa correspondente a 13,74% sendo atribuída à eliminação da água de adsorção e da água de coordenação presente no espaço interlamelar e uma segunda perda de 3,78 sendo relacionada à eliminação gradativa das hidroxilas estruturais da vermiculita<sup>68</sup>. No entanto, para os sólidos  $V_{SDS}$ ,  $V_{C17B}$  e  $V_{CTAB}$ , são apresentadas quatro fases de degradação térmica, sendo a primeira perda de massa de 5,1, 6,7 e 12,09% respectivamente, sendo atribuída à eliminação de água adsorvida dos cátions interlamelares. A segunda perda de 13,23, 5,7, 3,0 % para  $V_{SDS}$ ,  $V_{C17B}$  e  $V_{CTAB}$  simultaneamente, sendo atribuída a água de coordenação presentes no espaço interlamelar e a saída parcial da molécula orgânica. A terceira perda de 5,93, 6,0 e 34,7% para  $V_{SDS}$ ,  $V_{C17B}$  e  $V_{CTAB}$  respectivamente, foi relacionada à decomposição dos sais de orgânicos. A quarta perda em todos os sólidos está relacionada à desidroxilação da rede inorgânica.

A primeira perda em todos os sólidos foi inferior a observada na vermiculita sódica, sugere-se que esse fato é devido a uma provável desidratação do sólido durante a reação, justificando a leve contração na distância interlamelar confirmadas pelos dados de DRX mostrados na Tabela 9.

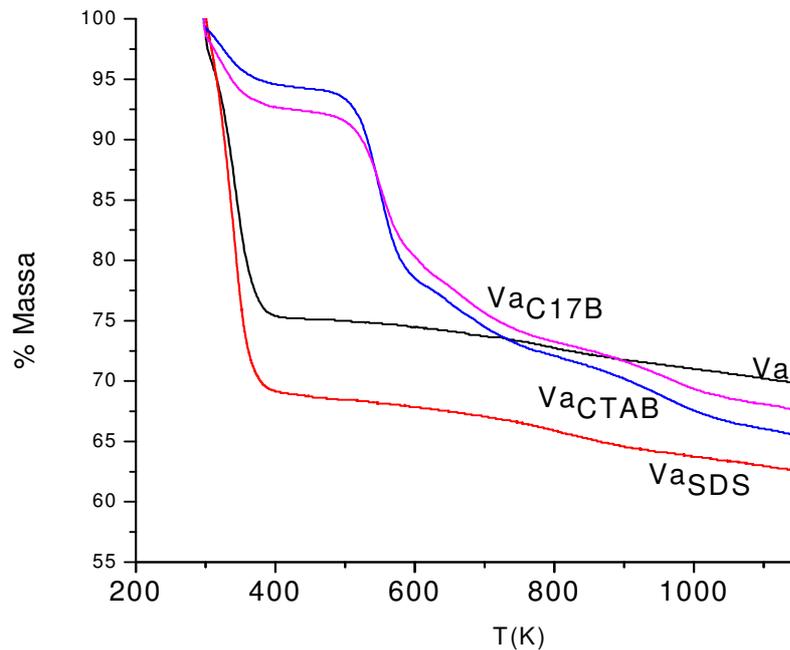
**Tabela 9 - Dados das análises das curvas termogravimétricas da vermiculita sódica e suas formas modificadas.**

Sólido	Perda de massa %	Faixa de T/ K
VNa <sup>+</sup>	<b>13,74</b>	<b>301-888</b>
	<b>3,78</b>	<b>888-1168</b>
V <sub>SDS</sub>	<b>5,1</b>	<b>306-423</b>
	<b>15,25</b>	<b>423-576</b>
	<b>13,23</b>	<b>576-791</b>
	<b>5,93</b>	<b>791-1151</b>
V <sub>C17B</sub>	<b>6,7</b>	<b>308-498</b>
	<b>5,7</b>	<b>498-694</b>
	<b>34,7</b>	<b>694-729</b>
	<b>4,79</b>	<b>729-1154</b>
V <sub>CTAB</sub>	<b>12,098</b>	<b>276-825</b>
	<b>3,0</b>	<b>825-942</b>
	<b>6,0</b>	<b>942-973</b>
	<b>3,16</b>	<b>973-1172</b>



**Figura 27 - Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elementar para as vermiculitas sódicas modificadas com os surfactantes.**

O conjunto de dados obtidos pela termogravimetria foi comparado com os teores de carbonos dos diversos sólidos obtidos, conforme Figura 27. Observou-se que não houve linearidade entre a perda de massa e a quantidade de carbono.



**Figura 28 - Dados das análises das curvas termogravimétricas das vermiculita lixiviada (Va) e suas formas organofuncionalizadas.**

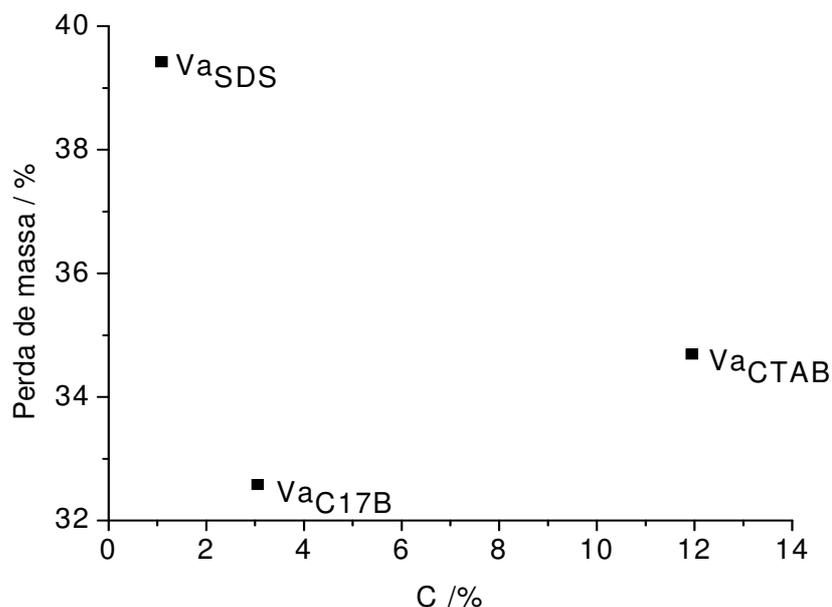
Observa-se que a quantidade de água adsorvida aumenta consideravelmente, no sólido lixiviado e no seu derivado  $Va_{SDS}$  como observado na Figura 28, fato associado ao aumento da área superficial e a formação de poros. Para o sólido lixiviado e seu híbrido  $V_{SDS}$  são apresentadas duas etapas de perda de massa. A primeira atribuída à eliminação da água de adsorção e da água de coordenação presente no espaço interlamelar e uma segunda perda de relacionada à condensação dos grupos silanóis livres na liberação de moléculas de água anteriormente adsorvidas e formação de novos grupos siloxano (Si-O-Si), na estrutura final do esqueleto inorgânico. No entanto, para os sólido

$V_{aC17B}$  e  $V_{aCTAB}$ , são apresentadas três fases de degradação térmica, sendo a primeira perda de massa atribuída à eliminação de água adsorvida dos cátions interlamelares. A segunda perda de massa foi muito acentuada sendo atribuída a saída das moléculas orgânicas e à perda de água de coordenação presentes no espaço interlamelar. A terceira perda de massa está relacionada à desidroxilação dos grupos silanóis.

**Tabela 10 - Dados das análises das curvas termogravimétricas das vermiculita lixiviada e suas formas organofuncionalizadas**

Sólido	Perda de massa %	Faixa de T/ K
Va	<b>24,45</b>	<b>302-476</b>
	<b>5,38</b>	<b>475-1175</b>
$V_{aSDS}$	<b>33,63</b>	<b>294-493</b>
	<b>6,56</b>	<b>423-576</b>
$V_{aC17B}$	<b>8,23</b>	<b>297-494</b>
	<b>19,65</b>	<b>494-883</b>
	<b>4,69</b>	<b>883-1168</b>
$V_{aCTAB}$	<b>6,3</b>	<b>294-493</b>
	<b>26,38</b>	<b>493-908</b>
	<b>4,78</b>	<b>908-1167</b>

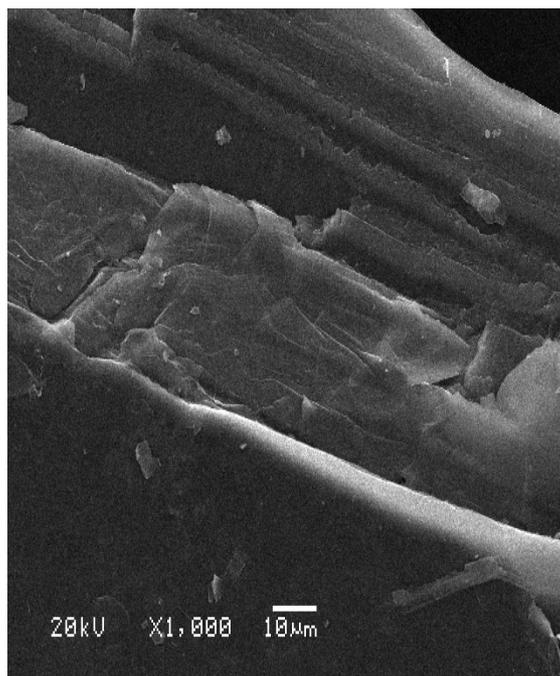
O conjunto de dados obtidos pela termogravimetria foi comparado com os teores de carbonos do diversos sólidos obtidos, conforme Figura 29. Observou-se linearidade apenas entre a perda de massa e a quantidade de carbono para os surfactantes catiônicos.



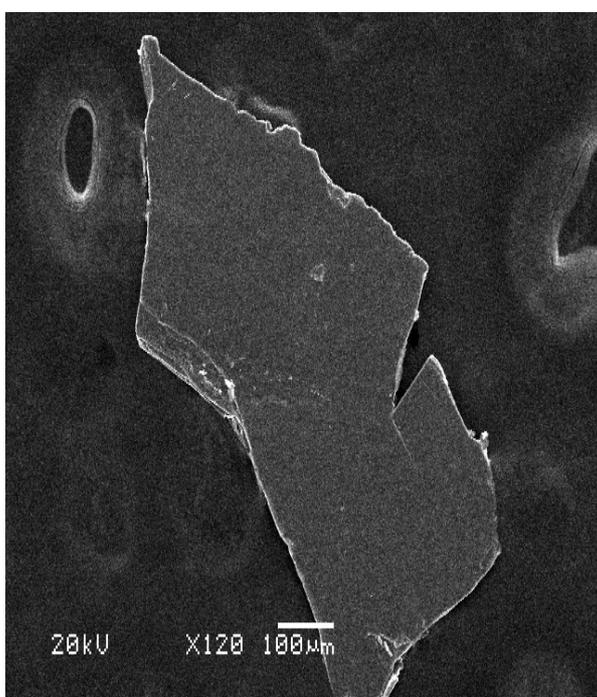
**Figura 29 - Relação entre a perda de massa obtida pela termogravimetria e o teor de carbono resultante da análise elementar para as vermiculitas ácidas modificadas com os surfactantes.**

## 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

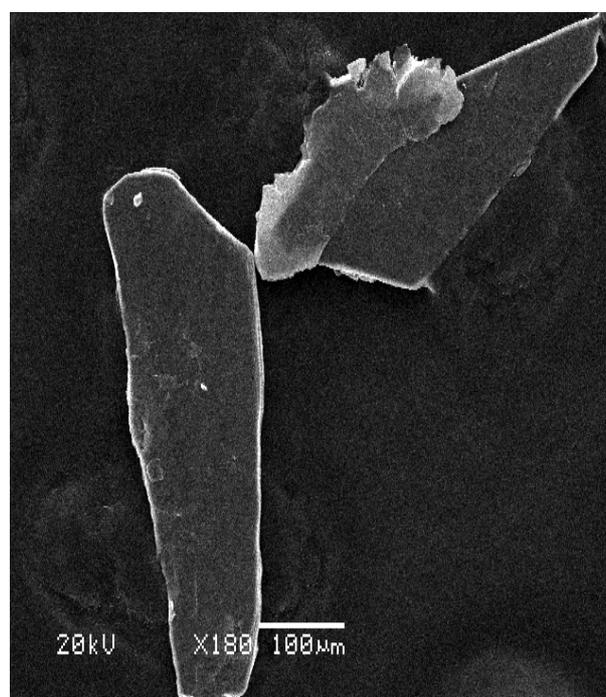
A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acompanhar a textura e morfologia do sólido precursor, bem como a possível alteração na textura dos sólidos finais. Observa-se na Figura 30, que a estrutura lamelar compacta da vermiculita sódica é disposta em blocos de camadas sobrepostas, típicas de argilominerais. Para suas formas organofuncionalizadas observadas nas Figuras 31(a), 31(b) e 32 é possível verificar que não há alteração na morfologia das partículas após processo de modificação com os sais orgânicos, sendo mantido o empilhamento de placas observadas na vermiculita precursora ( $VNa^+$ ).



**Figura 30 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita sódica ( $V_{Na^+}$ ).**

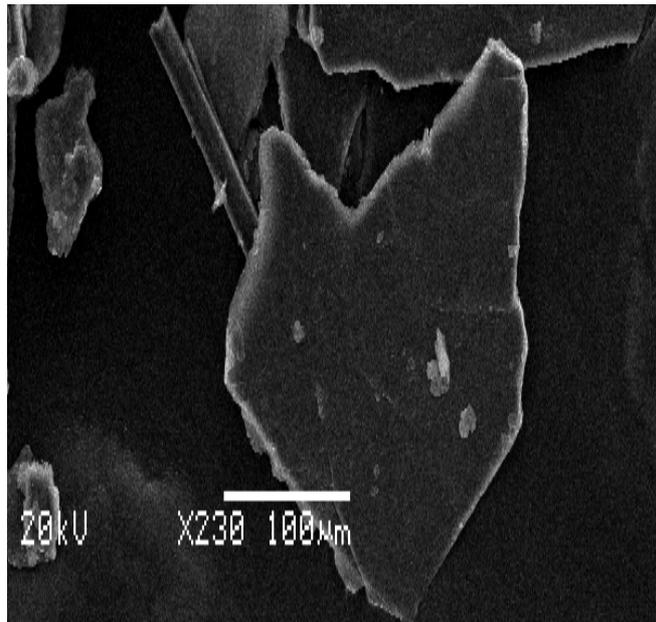


**a**

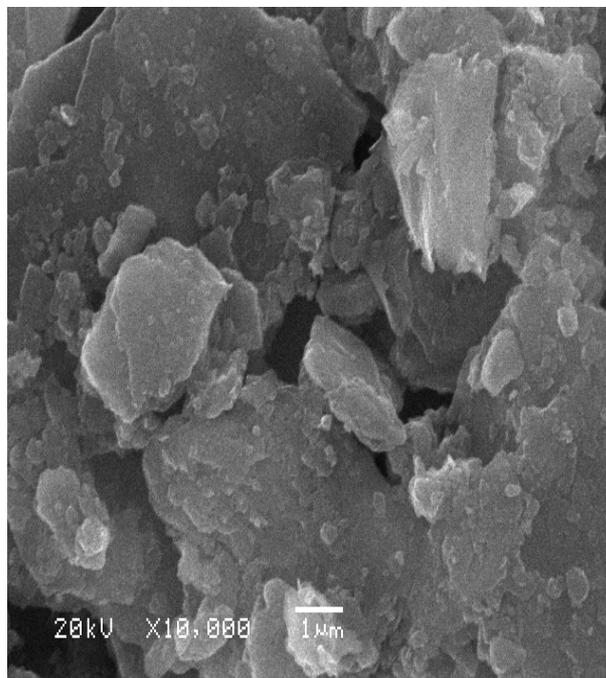


**b**

**Figura 31 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) vermiculita sódica modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $V_{CTAB}$ ) e (b) vermiculita sódica modificada com brometo de tetradeciltrimetilamônio ( $V_{C17B}$ ).**

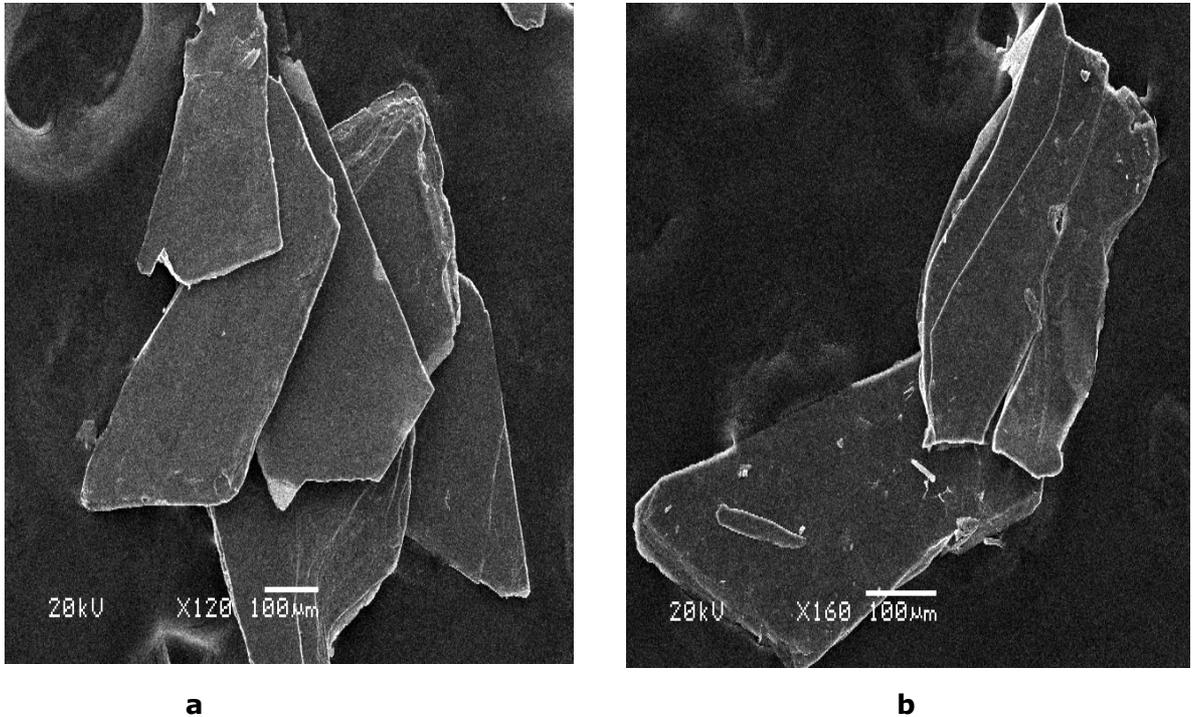


**Figura 32 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita sódica modificada com laurilsulfato de sódio ( $V_{SDS}$ ).**

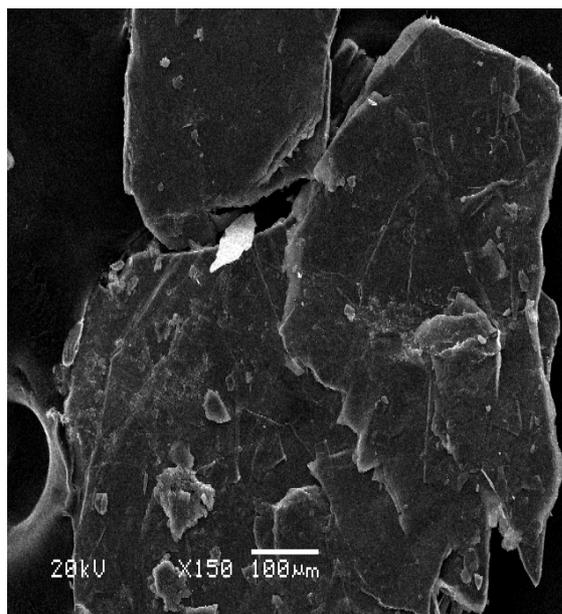


**Figura 33 - Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita lixiviada ( $V_a$ ).**

Para vermiculita lixiviada e seus híbridos, observa-se que a morfologia inicial característica da vermiculita precursora foi mantida, no entanto, há formação de partículas de formato em placas de tamanhos irregulares, cujas micrografias estão nas Figuras 33, 34(a), 34(b) e 35.



**Figura 34 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) vermiculita lixiviada e modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (Va<sub>CTAB</sub>) e (b) vermiculita lixiviada e modificada com brometo de tetradeciltrimetilamônio (Va<sub>C17B</sub>).**



**Figura 35 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para vermiculita lixiviada e modificada com laurilsulfato de sódio ( $V_{SDS}$ ).**

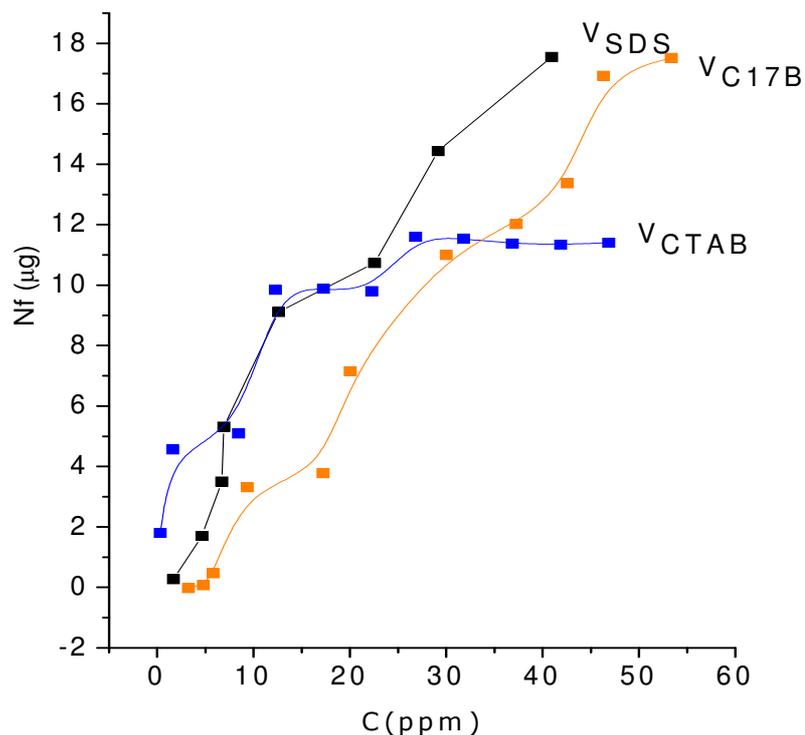
## 5.5 Ensaio de adsorção do herbicida 2,4D nos híbridos

As isotermas de adsorção obtidas entre os híbridos da vermiculita e o herbicida 2,4D são apresentadas nas Figuras 36 e 37. Observa-se claramente que existe uma diferença acentuada nos comportamentos das diferentes isotermas, para os vários sólidos estudados. Visualiza-se que à medida que se aumenta a concentração do herbicida, aumenta-se a adsorção no sólido.

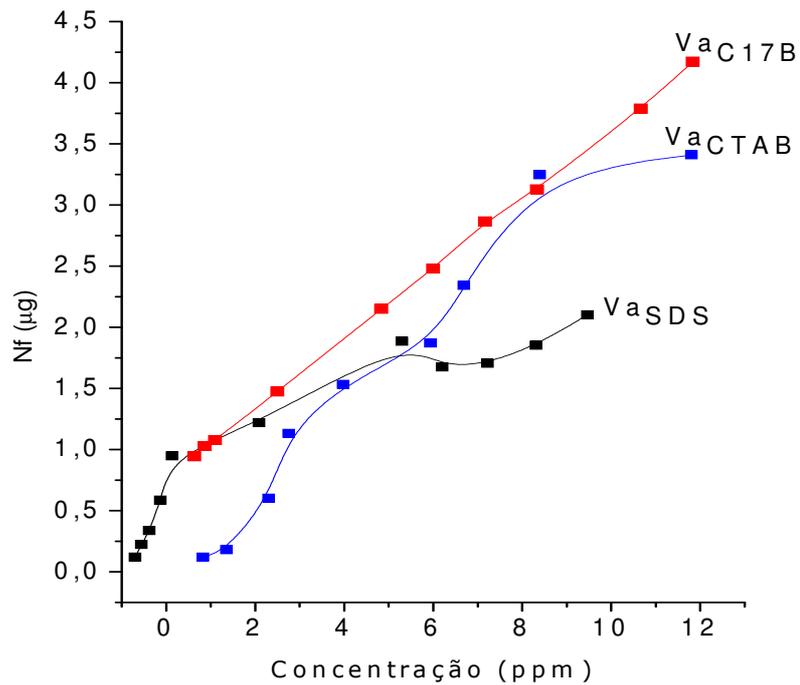
De forma clara, é possível visualizar que não houve um patamar de saturação para o híbrido  $V_{C17B}$ , na faixa de concentração investigada, sendo necessário, portanto, o aumento na concentração do herbicida para que a saturação ocorra, conforme Figura 37.

Os ensaios de adsorção para os híbridos da vermiculita sódica visualizados na Figura 36 mostram que o sólido tratado com o surfactante aniônico (laurilsulfato de sódio), adsorve de forma mais eficaz o herbicida 2,4D em solução aquosa. Sugere-se que esse fato é devido à quantidade de centros básicos presente nesse híbrido ( $V_{SDS}$ ). Para os híbridos

modificados com os surfactantes catiônico (brometo de tetradeciltrimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio), observou-se que o híbrido ( $V_{CTAB}$ ) apresentou a menor adsorção de herbicida em solução aquosa, apesar deste possuir um maior ancoramento de grupo orgânico de acordo com a análise elementar. Sugere-se que esse fato é devido ao impedimento estérico. O mesmo aspecto foi observado para isoterma de adsorção apresentada na Figura 37, em relação ao híbrido lixiviado ( $V_{aCTAB}$ ). Em relação aos sólidos modificados com os surfactantes catiônicos, há uma concordância com os diferentes teores de nitrogênio presentes em cada material.

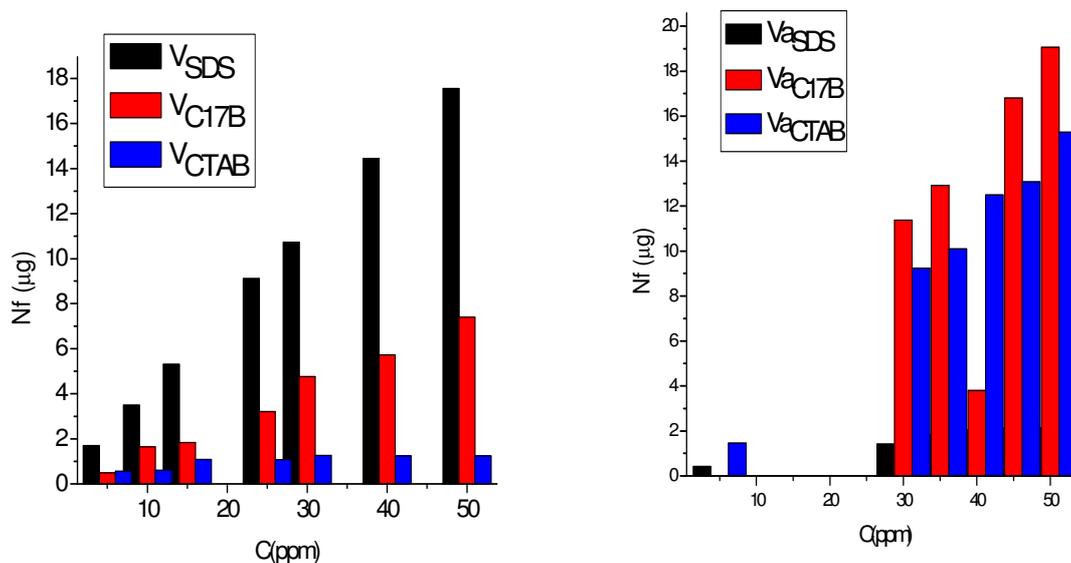


**Figura 36 - Isotermas de adsorção de herbicida 2,4 D em solução aquosa a 298,15 K e 1 atm para os argilominerais modificados.**



**Figura 37- Isotermas de adsorção de herbicida 2,4 D em solução aquosa a 298 K e 1 atm para os argilominerais lixiviados organicamente modificados com os surfactantes.**

A Figura 38 mostra uma comparação entre os valores de Nf de herbicida retido, versus a concentração do herbicida sobrenadante, confirmando que o híbrido  $V_{SDS}$  adsorveu mais o herbicida 2,4D em solução aquosa e que o híbrido  $Va_{SDS}$  obteve a menor adsorção. Sugere-se que a baixa adsorção para o sólido  $Va_{SDS}$  pode ser atribuída a diminuição dos sítios interativos.



**Figura 38 - Comparação da adsorção do herbicida 2,4D em solução aquosa para os híbridos da vermiculita.**

Pelos dados da Tabela 11, observou-se que a quantidade máxima adsorvida de herbicida retido, está de acordo com a quantidade de grupo orgânico imobilizado no sólido pelos dados de CNH. Tendo em vista que as cadeias do surfactante e do herbicida são relativamente grandes é de se esperar um baixo valor de número de mols de herbicida adsorvido.

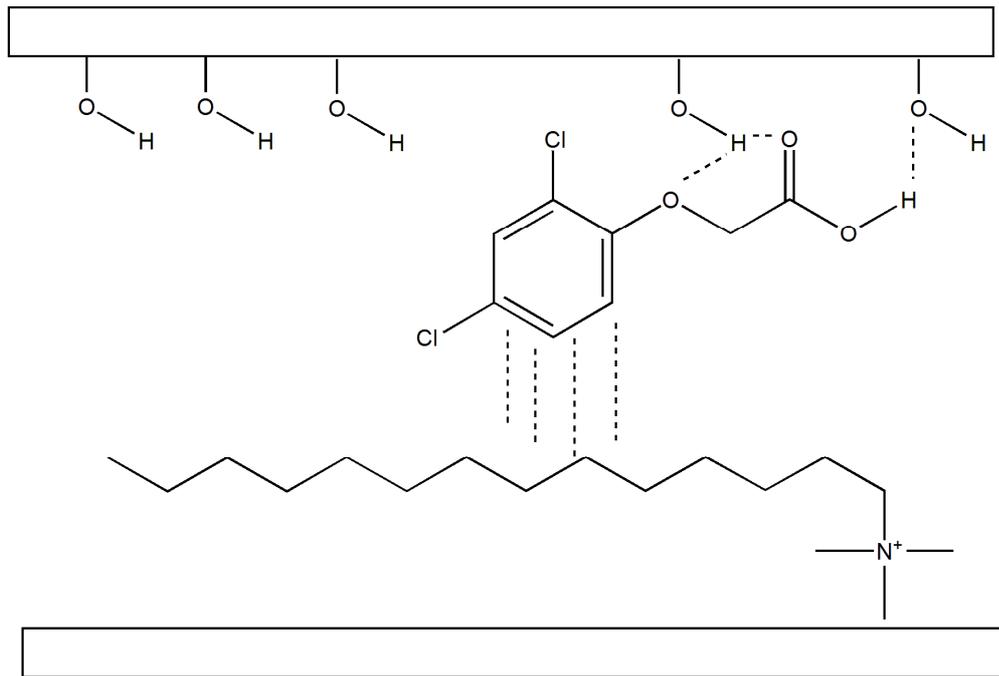
**Tabela 11 – Dados de Nf máximo de herbicida retido e a quantidade de grupos orgânicos imobilizados no diversos sólidos.**

Sólido	Nf <sub>Máx</sub> mmol g <sup>-1</sup>	Nf <sub>Imob.orgânico</sub> mmol g <sup>-1</sup>
V <sub>SDS</sub>	7,94x10 <sup>-5</sup>	1,34x10 <sup>-3</sup>
V <sub>C17B</sub>	3,35x10 <sup>-5</sup>	0,096x10 <sup>-3</sup>
V <sub>CTAB</sub>	5,61x10 <sup>-6</sup>	1,16x10 <sup>-3</sup>
Va <sub>SDS</sub>	9,61x10 <sup>-6</sup>	0,072x10 <sup>-3</sup>
Va <sub>C17B</sub>	8,63x10 <sup>-5</sup>	0,721x10 <sup>-3</sup>

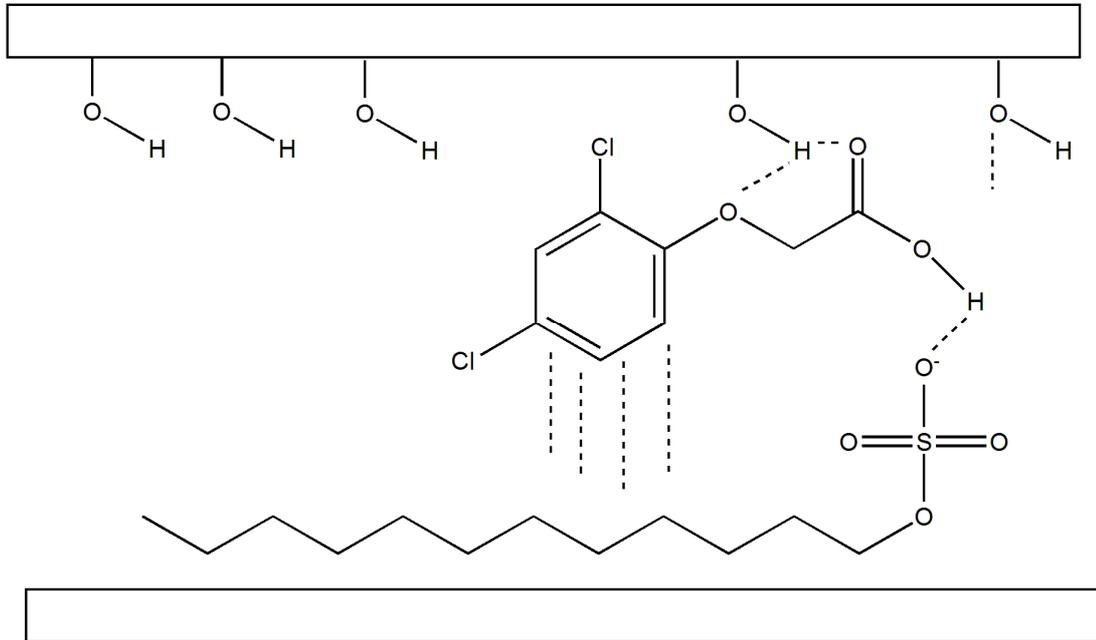
<b>V<sub>aCTAB</sub></b>	$5,91 \times 10^{-5}$	$0,803 \times 10^{-3}$
--------------------------	-----------------------	------------------------

Desta forma, sugerem-se possíveis tipos de mecanismos que podem estar envolvidos na interação do herbicida com as vermiculitas modificadas.

A vermiculita saturada com os surfactantes possui grupos silanóis remanescentes ao longo da sua estrutura. Estes são responsáveis pelo processo de adsorção do herbicida através de interações por ligações de hidrogênio. Outro tipo de interação que pode acontecer é entre a vermiculita saturada com surfactante aniônico e o herbicida, por ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis remanescente e o grupo carboxila do 2,4-D ou ainda entre o grupo carboxila com os oxigênios da laurilsulfato de sódio. Outra interação que se sugere entre os compostos orgânicos é através de forças de Van der Waals, em que a cadeia carbônica apolar dos sais orgânicos interage com o anel aromático pouco polar do herbicida. O esquema de interação vermiculita modificada e herbicida é demonstrado nas Figuras 39 e 40.



**Figura 39 - Esquema da interação do herbicida 2,4-D e a vermiculita saturada com os sais quaternários catiônicos de amônio por forças de Van der Walls ou ainda por ligações de hidrogênio.**



**Figura 40 - Esquema da interação entre o herbicida 2,4-D e a vermiculita saturada com laurilsulfato de sódio através de forças de Van der Walls e ainda por ligações de hidrogênio.**

As isotermas de adsorção obtidas para o herbicida 2,4D em solução aquosa com a vermiculita, indica que o argilomineral pode ser utilizado como um bom adsorvente para o herbicida 2,4 D em solução aquosa.

Os dados de adsorção obtidos para os diversos sólidos foram ajustados ao modelo de Langmuir e Freundlich, no entanto, baixos coeficientes de correlação se obtiveram. Isto sugere que o processo de adsorção entre o herbicida 2,4D e os sólidos organofílicos estudados ocorre em multicamadas. Por outro lado, a própria heterogeneidades dos sítios adsorptivos, podem contribuir para não adequação dos dados obtidos aos modelos testados.

## 6. Conclusões

No presente trabalho foi realizado a organofuncionalização da vermiculita, utilizando como agente modificador sais orgânicos, sendo estes híbridos caracterizados com sucesso.

Os dados cinéticos mostraram que o tempo de reação de 72 horas, na concentração de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  do sal orgânico para obtenção dos híbridos organofílico se mostrou satisfatório.

A reação de imobilização com os sais orgânicos e a vermiculita foi comprovada através dos dados de análise elementar, difratograma de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

Os sólidos obtidos a partir da reação da vermiculita com os sais quaternários de amônio: brometo de tetradeciltrimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio obtiveram  $1,157 \text{ mmol g}^{-1}$  máximo de grupo orgânico ancorado.

De acordo com os dados de DRX não ocorreu alteração significativa na cristalinidade para os sólidos sódicos organofílicos. Os difratogramas mostraram uma leve contração da distância interlamelar referente ao plano (002) para os híbridos, sugerindo que a reação de imobilização dos grupos orgânicos para os sais quaternários brometo de tetradeciltrimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio ocorra preferencialmente na região interna através de uma troca iônica e para o sal laurilsulfato de sódio ocorra por ligações de hidrogênio ou se coordenando com o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Para o sólido lixiviado e seus derivados observa-se que a cristalinidade do material diminui consideravelmente, fato esperado devido a lixiviação dos metais nas camadas octaedricas.

As isotermas de adsorção obtidas para o herbicida 2,4D em solução aquosa, indicam que os novos sólidos podem ser aplicados como um bom

adsorvente para espécies poluentes. Estas não se enquadram ao modelo de Langmuir.

## 7. Sugestões

Merece destacar, que os sistemas ainda dependem de novas caracterizações para um melhor entendimento das reações envolvendo a vermiculita e os sais orgânicos, bem como o tipo de interação frente ao herbicida.

Em trabalhos futuros, o estudo mais detalhado da adsorção do herbicida 2,4D em vermiculita poderá ser realizado e avaliado, como também a adsorção de outros herbicidas frente a esse tipo de aluminossilicato. Além disso, diferentes tipos de rotas poderão ser investigados, na tentativa de se aumentar a quantidade imobilizada de grupos orgânicos.

## 8. Bibliografia

1. **YANG, PEIDONG.** *The Chemistry of Nanostructured Materials*. 1ª Edição. Singapore : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
2. **FONSECA, M. G. e AIROLDI, C. J.** Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. *Química Nova*. 2003, Vol. 5, p. 700.
3. **BERGAYA, FAIZA e LAGALY, GERHARD.** Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*. 2001, Vol. 19, p. 1.
4. **COELHO, A.C. V., SANTOS, P.S. e SANTOS, H.S.** Argilas especiais: O que são caracterização e propriedades. *Química Nova*. 2007, Vol. 30, p. 146.
5. **MARTÍN, S.M.J.** Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal Hazardous Material*. 2007, Vol. In Press: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.093.
6. **FONSECA, M. G. e AIROLDI, C.** Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, p. 699.
7. **MEUNIER, ALAIN.** *Clays*. Berlin : Springer, 2005.
8. **NEWMAN, A.C.D.** *Chemistry of clays and clays minerals*. London : Longman Scientific Technical, 1987.
9. **CARRADO, K. A.** Clay structure, surface acidity and catalysis. [A. do livro] S. M AUERBACH. *Handbook layered materials*. New York : Marcel Dekker, 2004.
10. **COSTA, B. J.** *Caracterização e Constituição do Solo*. 7ª. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
11. **BRIGATTI, M. F., GALAN, E. e THENG, B. K. G.** Structures and mineralogy of clay minerals. [A. do livro] F. et al BERGAYA. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam : Elsevier Ltd, 2006, pp. 19-86.
12. **VELDE, BRUCE e MEUNIER, ALAIN.** *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Berlin : Springer-Verlag, 2008.

13. **JOSÉ, N. M. e PRADO, L. A. S. de A.** Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. *Quim. Nova.* 2005, Vol. 28, p. 281.
14. **FONSECA, MARIA G. DA, et al.** Tg and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. *J. Therm. Anal. Cal.* 2007, Vol. 87, p. 783.
15. **SMALLEY, MARTIN V.** *Clay swelling and colloid stability.* Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2006.
16. **WYPYCH, FERNANDO e SATYANARAYANA, KESTUR GUNDAPPA.** *Clay Surfaces.* Curitiba : Elsevier, 2004.
17. **SANTOS, A. C. V. e 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. *Applied Clay Science.* 2007, Vol. 1.
18. **UGARTE, J. F. O., SAMPAIO, J. A. e FRANÇA, S. C. A.** Vermiculita. *CETEM 2005.* 2005.
19. *O uso de minerais industriais como adsorvente na recuperação de água dos processos de mineração.* **ANDRADE, CAROLINA PINTON e ANDRADE, MÔNICA CALIXTO DE.** 2003/04.
20. **LUZ, ADÃO BENVINDO DA e FRANÇA, SILVIA C. A.** Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. *CETEM 2002.* Recife : s.n., 2002.
21. **SOUZA, P. S.** *Tecnologia das Argilas.* 1ª. São Paulo : Ed. da USP/Edgard Blucher Ltda, 1975.
22. **BELHATECHE, D. H.** Choose appropriate wastewater treatment technologies. *Chemical engineering progress.* 1995, Vol. 32, p. 92.
23. **MAQUEDA, C., et al.** Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite. *J. Phys. Chem. Solids.* 2008, Vol. 68, p. 1220.
24. **HELLER-KALLAI, L.** Thermally modified clay minerals. [A. do livro] F. et al BERGAYA. *Handbook of Clay Science.* Amsterdam : Elsevier Ltd, 2006, pp. 289-308.

25. **BALEK, V., et al.** Thermal behaviour of ground vermiculite. *J. Therm. Anal. Cal.* 2007, Vol. 88, pp. 819–823.
26. **STYLIANOU, M. A., et al.** Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination.* 2007, Vol. 215, p. 133.
27. **SHAO, K.** Self-assembly of polymer and molybdenum oxide into lamellar hybrid materials. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, Vol. 230, p. 445.
28. **KOOLI, FETHI, et al.** Effect of pillared clays on the hydroisomerization of n-heptane. *Catal. Today.* 2008, Vol. 131, p. 244.
29. **BERGAYA, F., THENG, B.K.G. e LAGALY, G.** *Handbook of Clay Science.* Berlin : Elsevier Ltd, 2006.
30. **KOMADEL, P.** Chemically modified smectites. *Clay Minerals.* 2003, Vol. 38, p. 127.
31. **MCELWEE, J., HELMY, R e FADEEV, A.Y.** Thermal stability of organic monolayers chemically grafted to minerals. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2005, Vol. 285, p. 551.
32. **RUIZ-HITZKY, E., DARDER, M. e ARANDA, P.** Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *J. Mater. Chem.* 2005, Vol. 15, p. 3650.
33. **RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P. e SERRATOSA, J. M.** Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. [A. do livro] S. M. AUERBACH, KATHLEENA . CARRADO e PRABIRK . DUTTA. *Handbook layered materials.* New York : Marcel dekker, 2004.
34. **JOSIK, P. e JIN-HO, C. M. A.** Subramanian, inorganic–organic-hybrids as precursors to functional materials. *International Journal of Inorganic Materials.* 2001, Vol. 3, p. 581.
35. **WIGTH, P. A. e DAVIS, M. E.** Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts. *Chem Rev.* 2002, Vol. 102, p. 3589.
36. **KICKELBICK, GUIDO.** *Hybrid Materials.* Hong Kong : WILEY-VCH, 2007.
37. **PARBHAKAR, A. et al.** Adsorption of l-lysine on montmorillonite. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.* 2007, Vol. 142, p. 307.

38. **TARTAGLIONE, G., TABUANI, D. e CAMINO, G.** Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, Vol. 107, p. 161.
39. **GUIMARÃES, A. M. F., CIMINELLI, V. S. T. e VASCONCELOS, W. L.** Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Appl. Clay Sci.* Vol. 42, p. 410.
40. **PAIVA, L. B. DE, MORALES, A. R. e DÍAZ, F. R. V.** Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica.* 2008, Vol. 54, pp. 213-226.
41. **TADROS, THARWAT F.** *Applied Surfactants.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
42. **AUERBACH, SCOTT M ., CARRADO, KATHLEEN A . e DUTTA, PRABIR K .** *HANDBOOK OF LAYERED MATERIALS.* New York : Marcel Dekker, 2004.
43. **MYERS, DREW.** *SURFACTANT SCIENCE AND TECHNOLOGY.* Hoboken : John Wiley & Sons, 2006.
44. **NITSCHKE, MARCIA e PASTORE, GLÁUCIA MARIA.** Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. *Quim. Nov.* 2002, Vol. 25, pp. 772-775.
45. **WAN, YING e ZHAO, DONGYUAN.** On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews.* 2007, Vol. 107, p. 2821.
46. **LARA, W. H. e BATISTA, G. C.** Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quim. Nov.* 1999, Vol. 22, p. 161.
47. **AKELAH, AHMED, REHAB, AHMED e EL-GAMAL, MAISA M.** Preparation and applications of controlled release systems based on intercalated atrazine salt and polymeric atrazine salt onto montmorillonite clay. *Mat. Sci. and Eng. C.* 2008, Vol. 28, pp. 1123-1131.
48. **WU, L., et al.** Efficient photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine. *J. Mol. Catal. A.* 2007, Vol. 269, p. 183.

49. **CARRIZOSA, M.J., et al.** Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci Total Environ.* 2000, Vol. 247, p. 285.
50. **BABEL, S. e KURNIAWAN, T. A.** Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater. B.* 2003, Vol. 97, p. 219.
51. **BERGAYA, F. e LAGALY, G.** Surface modification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 2001, Vol. 19, p. 1.
52. **ANJOS, F.S.C., VIEIRA, E.F.S. e CESTARI, A.R.** Interaction of Indigo Carmine Dye with Chitosan Evaluated. *J. Colloid Interf. Sci.* 2001, Vol. 253, p. 243.
53. **PERTUSATTI, J. e PRADO, A.G.S.** Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach. *J. Colloid Interf. Sci.* 2007, Vol. 314, p. 484.
54. **FALONE, SANDRA ZAGO e VIEIRA, ENY MARIA.** Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Quimica Nova.* 2004, Vol. 27, pp. 849-854.
55. **BARD, COLIN.** *Química Ambiental.* São Paulo : Bookman, 2006.
56. **MATOLCSY, GYORGY, NÁDASY, MIKLÓS e ANDRISKA, VIKTOR.** *Pesticide Chemistry.* New York : Elsevier, 1988.
57. **ZIMDAHL, ROBERT L.** *Fundamentals of Weed Science.* Burlington : Elsevier, 2007.
58. **VIEIRA, ENY MARIA, et al.** Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Quim. Nov.* 1999, Vol. 22, pp. 305-308.
59. *PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILA ORGANOFÍLICA/ BORRACHA.* **SILVA, A., et al.** Foz do Iguaçu : s.n., 2006. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
60. **HENDERSHORT, W. H. e DUQUETTE, M.** A simple barium choride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Sic. Am. J.* 1986, Vol. 50, p. 602.

61. **PAIVA, L. B., MORALES, A. R. e VALENZUELA DIAZ, F. R.** Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*. 2008, Vol. 42, pp. 8-24.
62. **MOORE, D. M. e REYNOLDS JR, R. C.** *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2ª. Oxford-New York : Oxford University Press, 1997.
63. **CHUI, QUEENIE SIU HANG.** Uso de vermiculita massapé paulistana como. *Eng. sanit. ambient.* 2005, Vol. 10, pp. 58-63.
64. **MADEJOVÁ, J., et al.** Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectroc. Acta A*. 1998, Vol. 54, p. 1397.
65. **VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K. e GIANNELIS, E. P.** Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chem. Mater.* 1994, Vol. 6, p. 1017.
66. **NAKAMOTO, K.** *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4ª . New York : John Wiley and Sons, 1986.
67. **SILVERTEIN, R. M., BASSER, G. C. e MORRILL, T. C.,.** *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2ª. New York : John Wiley & Sons Inc, 1990.
68. **VIEN, L.D., et al.** *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic compounds*. 1ª. New York Boston : Academic Press, 1991.
69. **BERGAYA, F. e LAGALY, G.** Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Sci.* 2001, Vol. 19, p. 1.
70. **TABAK, A., et al.** Phenanthroline cu(ii)-bentonite composite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005, Vol. 81, p. 311.
71. **MADEJOVA, J.** Reviews FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003, Vol. 31, p. 1.
72. **HERNÁNDEZ-CALDERON, ISAAC, GONZALÉS-HERNÁNDEZ, JESÚS e LUENGO, CARLOS A.** Espectroscopia no Infravermelho de Carvões Minerais Naturais e Tratados Termicamente. *Revista Brasileira de Física*. 1982, Vol. 12, p. 161.

73. **FILHO, FLORÊNCIO G. RAMOS, et al.** Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, Vol. 89, p. 383.