



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

MONOGRAFIA

VERMICULITAS SILANIZADAS COMO ADSORVENTES PARA ÍONS
DIVALENTES DE COBRE

MARIA DAISY OLIVEIRA DA NÓBREGA

João Pessoa – PB – Brasil

Julho 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

MARIA DAISY OLIVEIRA DA NÓBREGA

VERMICULITAS SILANIZADAS COMO ADSORVENTES PARA ÍONS
DIVALENTES DE COBRE

Monografia apresentada à Coordenação de Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como exigência final para a obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Área: Química Inorgânica

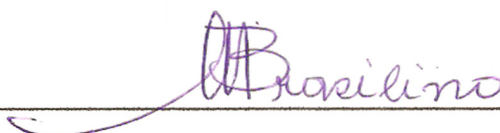
João Pessoa – PB – Brasil

Julho 2010

MARIA DAISY OLIVEIRA DA NÓBREGA

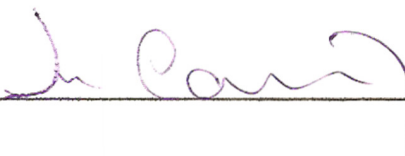
VERMICULITAS SILANIZADAS COMO ADSORVENTES PARA
ÍONS DIVALENTES DE COBRE

Banca Examinadora



Prof^a Dr^a Maria das Graças Azevedo Brasilino

Membro da Banca examinadora



Prof Dr José Rodrigues de Carvalho Filho

Membro da Banca examinadora

João Pessoa – PB – Brasil

Julho/2010

Dedico este trabalho a meu Pai, Hotúlio, a quem devo minha criação e dedico todo meu amor, aos meus irmãos, Hotúlio Júnior e Hotonni pelo companheirismo e a todos os meus amigos que me deram apoio.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente a Deus.
- ✓ A meu pai, pela dedicação, amor, e pelos bons ensinamentos.
- ✓ A meus irmãos pela amizade e paciência comigo.
- ✓ A minha tia Marleide pelos vários conselhos e conversas que mim ajudaram a chegar até aqui.
- ✓ A professora Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação.
- ✓ A professora Maria da Conceição Silva Barreto pelos ensinamentos e por ter mim dado a oportunidade de trabalhar em seu laboratório (LAA- Laboratório de Análise de Águas) onde iniciei minhas experiências acadêmicas.
- ✓ A todos os integrantes do LCCQS, que mesmo antes de fazer parte deste grupo, já mim acolhiam com carinho.
- ✓ A todos os meus amigos que fiz durante este curso desde o primeiro dia de aula.

RESUMO

Título: VERMICULITAS SILANIZADAS COMO ADSORVENTES PARA ÍONS DIVALENTES DE COBRE

Autor: Maria Daisy Oliveira da Nóbrega

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

Palavras chave: lixiviação, vermiculita, adsorção.

A lixiviação de argilominerais é um método importante na preparação de silicatos porosos constituindo-se em uma rota simples, efetiva e de baixo custo. Assim, neste estudo a vermiculita foi submetida a lixiviação com ácido nítrico com concentração de $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, obtendo-se o sólido denominado Vac3. A matriz ativada foi submetida à reagir covalentemente com o agente sililante 3-propilglixidoxitrimetoxissilano (GPTS) através dos grupos metoxilas do silano e as hidroxilas da superfície da matriz, resultando na matriz Vac3G. Em seguida, o sólido Vac3G sofreu reação subsequente com cada uma das diaminas etil-, 1,3-propil- e 1,4 butildiamina gerando os produtos denominados Vac3G-Et, Vac3G-Prop e Vac3G-But, respectivamente. Os sólidos foram caracterizados por análise química, espectroscopia de absorção na região do IV, DRX, termogravimetria e medidas de área superficial. Observou-se que o sólido obtido na lixiviação apresentou um aumento na reatividade da matriz em relação a vermiculita original, sendo a matriz Vac3 usada como suporte para as demais reações. As vermiculitas modificadas com grupos diaminas foram utilizadas para adsorção de cátion divalente de cobre em solução aquosa, sendo que, o sólido obtido com 1,3-diaminopropano o que apresentou melhores resultados. Assim, sólidos porosos obtidos pela lixiviação são matrizes potenciais para imobilização de silanos apresentando importantes aplicações como adsorventes para espécies poluentes como metais pesados.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Silício, sílica e silicatos	3
2.2 Argilominerais.....	4
2.2.1 Vermiculita	9
2.2.2 Argilas ativadas	10
2.3 Modificação de argilominerais	12
2.3.1 Argilominerais modificados com agentes orgânicos.	133
2.3.2 Reações de ancoramento em argilominerais.....	14
2.4 Argilominerais como adsorventes para poluentes.	17
3. OBJETIVOS	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
4.1 Reagentes	22
4.2 Purificação da argila natural	22
4.3 Obtenção das matrizes a partir da vermiculita.....	23
4.3.1 Obtenção da argila na forma monoiônica.....	23
4.3.2 Ativação ácida da vermiculita	23
4.3.3 Reação de modificação superficial dos sólidos puros lixiviados com o silano (Rota Heterogênea)	24
4.4 Determinação das isotermas de adsorção dos cátions metálicos nas argilas	24
4.5 Caracterização	25
4.5.1 Análise elementar	25
4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	25

4.5.3 Difração de raio-X, DRX.	25
4.5.4 Análise termogravimétrica.	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Argilas ativadas.....	26
5.1.1 Análise química	26
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	26
5.1.3 Difractometria de raios-X	28
5.2 Reações o GPTS	29
5.2.1 Análise elementar	30
5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	31
5.2.3 Análise termogravimétrica.	32
5.3 Reações subsequentes do sólido Vac3G com diaminas.....	33
5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	33
5.4 Ensaios de adsorção com cobre	34
6. CONCLUSÃO.....	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUÇÃO

A presença de íons de metais pesados nos efluentes gerados nos diversos tipos de indústrias tem-se tornado um problema tecnológico e econômico, pois estes metais devem ser removidos dos efluentes antes de serem descarregados no meio ambiente. Dessa forma, a poluição química tanto de natureza orgânica como inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais acabam atingindo principalmente os recursos hídricos. Como consequência, observam-se as mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano. Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biotas. A interconversão entre essas diferentes formas é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica. Portanto, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação.

As formas em que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de tratamento convencional.

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes tratamento de águas e despejos. Alguns exemplos desses métodos são: ultrafiltração; remoção por biomassa de plantas aquáticas, utilização de matéria orgânica morta; emprego de microorganismo, precipitação de metais por solos incinerados; precipitação e flotação de sulfetos e resinas de troca-iônica.

As resinas de troca iônica e carvão ativo são muito utilizados nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes

contendo metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, diversos materiais não convencionais têm sido objetos de estudos, tendo sido propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, como por exemplo, compostos inorgânicos de características cristalinas tais como grafita, argilas, fosfatos, arsenatos, oxicloretos e sulfeto metálicos, óxidos de metais de transição, entre outros. Entre as vantagens desses materiais estão o baixo custo e alta disponibilidade.

Nessa direção o presente trabalho tem como objetivo principal a utilização de vermiculita para processos adsorptivos para os íons de metais poluentes de transição cobre (II) em solução aquosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

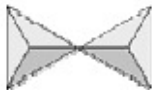
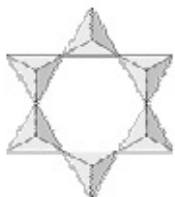
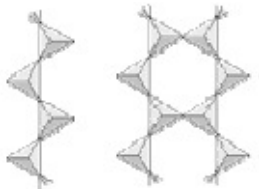
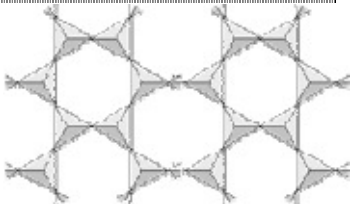
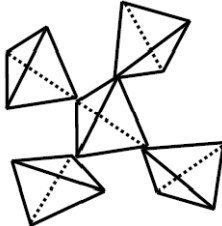
2.1 Silício, sílica e silicatos

Sílica e silicatos são estruturas que consistem exclusivamente de ligações covalentes ao longo do retículo cristalino. O silício é em alguns aspectos semelhantes ao carbono, formando estruturas orientadas tetraedricamente. Contudo, existem diferenças grandes entre os compostos: enquanto os óxidos de carbono em condições normais são gases, os óxidos de silício correspondentes são sólidos geralmente cristalinos, com exceção da sílica amorfa (SANTOS, 1992).

O silício reage facilmente com oxigênio e ainda mantém o arranjo tetraédrico das ligações por causa da divalência dos átomos de oxigênio, devido à facilidade de formar este tipo de ligação; os compostos de silício são quase todos óxidos, os quais são denominados de silicatos. Os silicatos e óxidos são os minerais dominantes da crosta terrestre, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação (SOUZA, 1975). A classe mineral dos silicatos supera qualquer outra em abundância, pois, cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Em todos os silicatos, os átomos de silício estão tetraedricamente coordenados a quatro átomos de oxigênios, sendo que cada átomo fica rodeado pelos oxigênios, formando assim um arranjo tetraédrico com os átomos de oxigênio nos vértices. Os tetraedros podem estar ligados entre si por vértices, porém nunca por arestas ou faces (SANTOS, 1992 e FONSECA, 2003).

Constata-se que há uma relação entre as condições de origem dos silicatos e o grau de polimerização. Dependendo desta propriedade e da amplitude da participação do oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode ser constituída de tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (SANTOS, 1992). Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes como mostra a tabela 2.1 (BRINDELY, 1980).

Tabela 2.1: Classificação dos silicatos.

<i>Classes</i>	<i>Arranjos (SiO₄)</i>	<i>Formação</i>	<i>Estrutura</i>
Nesosilicatos	Isolados	Não compartilham os vértices	
Sorossilicatos	Duplos	Duas unidades tetraédricas juntam-se compartilhando o O de um dos vértices	
Ciclossilicatos	Anéis	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados, formando estruturas cíclicas	
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados, formando cadeias simples ou duplas	
Filossilicatos	Folhas	Três O dos vértices são compartilhados	
Tectossilicatos	Tridimensionais	Todos os quatro vértices são compartilhados	

2.2 Argilominerais

Dentre as seis classes de silicatos, a dos filossilicatos é a que tem maior destaque em número de pesquisa. Dentro desta classe encontram-se os argilominerais, que são extensivamente estudados, por apresentarem propriedades químicas e físicas interessantes. Desta forma, argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO₄,

ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (COELHO, 2007). Todos os argilominerais contêm dois tipos de camada, tetraédrica (T) e octaédrica (O), conforme mostra a Figura 2.1. Na camada tetraédrica cada átomo de silício está rodeado por quatro átomos de oxigênio, sendo que as formas tetraédricas são ligadas covalentemente uma a outra através do compartilhamento de oxigênios. Estes oxigênios compartilhados formam um plano basal, e os oxigênios axiais restantes são compartilhados com outros cátions lamelares. As unidades tetraédricas estão arranjadas em uma rede hexagonal ao longo do plano basal. Na camada octaédrica os cátions (geralmente Al ou Mg) estão coordenados com seis átomos de oxigênio ou hidroxilas, e estas unidades são ligadas covalentemente, formando uma camada. Nas argilas as camadas T e O são também ligadas covalentemente através dos oxigênios tetraédricos axiais.

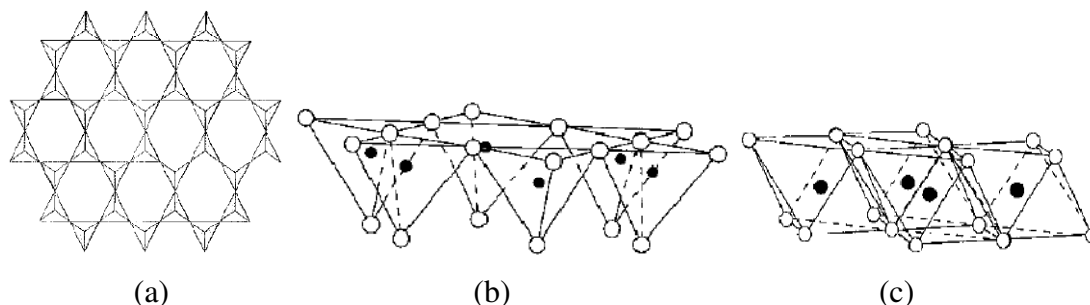


Figura 2.1: Folha tetraédrica vista (a) de cima e (b) lateralmente; e a folha octaédrica (c) vista lateralmente.

Essas camadas poderão combinar-se formando dois tipos de estrutura: uma estrutura do tipo 1:1, formada pela combinação de uma camada T e outra O; e uma estrutura do tipo 2:1 (T:O), em que ocorre a união de duas camadas T em sanduíche com uma O. A Figura 2.2 mostra as representações dos tipos de estrutura.

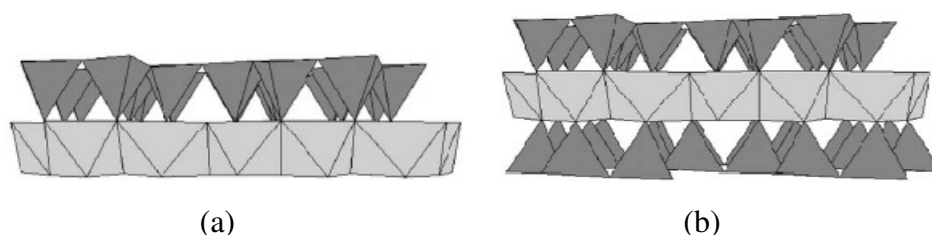


Figura 2.2: Modelo da estrutura das camadas 1:1 (a) e 2:1 (b).

Estes filossilicatos podem ser agrupados em classes como ilustra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo e exemplo das espécies.

Tipo	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	<i>Serpentina-caulin</i> $x \sim 0$	Serpentina Caulin	Crisotila, antigorita Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita $x \sim 0$	Talco Pirofilita	Talco, willemseita Pirofilita
	Esmeclita $X \sim 0,2-0,6$	Saponita Montmorillonita	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidelita
	Vermiculita $X \sim 0,2-0,6$	Trioctaédrica Dioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
	Mica $x \sim 1$	Trioctaédrica Dioctaédrica	Biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Mica $x \sim 2$	Trioctaédrica Dioctaédrica	Clintonita Margarita
	Clorita $X \sim \text{variável}$	Trioctaédrica Dioctaédrica Di, trioctaédrica	Chamosita Donbassita Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita $X \sim \text{variável}$	Sepiolita Paligorskita	Sepiolita Paligorskita

Quando as folhas tetraédrica e octaédrica se juntam formando uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou carregada negativamente. A estrutura será eletricamente neutra se (i) a folha octaédrica contiver cátions trivalentes em dois sítios octaédricos (geralmente Al^{3+} e Fe^{3+}) com uma vacância no terceiro octaédrico; (ii) cátions divalentes (geralmente Fe^{2+} e Mg^{2+}) ocupam todos os sítios octaédricos; (iii) a folha tetraédrica contiver Si^{4+} em todos os tetraedros. A carga negativa da camada ocorre da (i) substituição de Al^{3+} por Si^{4+} nos sítios tetraédricos; (ii) substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de cargas mais baixa nos sítios octaédricos; (iii) a presença de vacâncias. A variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes dos argilominerais 2:1, isso porque induz a ocupação do espaço interlamelar por cátions trocáveis (BRIGATTI, 2006). Esses tipos de ocorrência são chamados de substituições isomórficas, nos quais os íons de carga distintas na rede fazem com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Desta forma, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies

interlamelares, como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos (RAY, 2005; BRIGATTI, 2006).

Os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estruturas lamelares; que ainda podem ser sub-divididos em grupos ou famílias: a₁) camadas 1:1 ou difórmicos, quando se une uma camada tetraédrica com uma octaédrica. a₂) camadas 2:1 ou trifórmicos e a₃) Camadas 2:2 ou 2:1:1 . A nomenclatura 1:1 e 2:1 e 2:2 se deve ao número de camadas de tetraedro de oxido de silício (SiO₄) e de octaedros de hidróxidos, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral; e; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os silicatos lamelares também podem ser classificados ainda quanto a população da camada octaédrica: a) silicatos lamelares trioctaédricos, onde cada O ou OH⁻ e cercado através de 3 cátions divalentes, como Mg⁺² ou Fe⁺²; b) silicatos lamelares dioctaédricas, onde cada O ou OH⁻ e cercado por 2 cátions trivalentes, normalmente Al⁺³ (NEWMAN, 1987).

A folha octaédrica de brucita, Mg(OH)₂, consiste em duas camadas de íons hidroxilas em empacotamento hexagonal compacto com os íons magnésio ocupando os interstícios. Os íons hidroxilas ocupam os vértices de um octaedro regular com o íon magnésio em seu centro. Quando os octaedros estão compartilhados entre os octaedros adjacentes, de maneira que existem três íons magnésio para cada octaedro de íons hidroxila a denominação da folha é trioctaédrica, podendo acomodar íons bivalentes, de tamanho tal que possam entrar em coordenação seis com a hidroxila. Outro grupo importante é o da estrutura da gibbsita, Al(OH)₃, constituído de lamelas formadas pelos íons hidroxila coordenados pelos íons alumínio. O alumínio, semelhante ao magnésio, forma um poliedro estável de coordenação seis com a hidroxila. Porém, por causa da carga mais elevada do íon alumínio, somente 2/3 destes íons podem entrar na estrutura. Portanto, embora os íons hidroxila formem folhas (lamelas) com empacotamento hexagonal compacto, nem todos os interstícios podem ser ocupados, recebendo o nome de folha dioctaédrica.

As ligações entre os íons dentro das lamelas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais (NEWMAN, 1987).

A substituição de Si por Al no centro dos tetraedros é um fato que ocorre frequentemente na natureza. Como o Si tem carga 4+ e o Al^{3+} , esta substituição desestabiliza eletricamente a estrutura. A compensação da carga +1 é feita pela ligação de cátions no chamado espaço interlamelar. Estes cátions aumentam a força de ligação entre as folhas dando a estrutura uma maior rigidez. Nas micas trioctaédricas, o cátion interlamelar é o K^+ enquanto que nas dioctaédricas pode ser o K^+ ou o Na^+ . Menos comumente pode ocorrer a entrada de íons de carga 2+ (se a substituição do Al por Si o permitir), dando origem as micas duras da terra.

Um aspecto importante em cada uma das espécies de filossilicatos é a ligação química que prevalece nas lacunas intercalares, como por exemplo, interação do tipo O-O no talco; interação OH-O (ligação de hidrogênio) na caulinita, antigorita e clorita; interação H_2O -O na haloisita; interação cátion trocável- H_2O -O nas esmectitas e vermiculitas; interação cátion interlamelar K^+ ou Na^+ -O nas ilitas (GOMES,1986).

Genericamente, o termo argila denomina um material de textura terrosa e de baixa granulométrica, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (SOUZA,1975). As argilas podem ser selecionadas em duas grandes classes: argilas catiônicas (ou argilominerais), encontrados na natureza, e argilas aniônicas (ou hidróxidos duplos lamelares, HDL), mais raras na natureza, mas com síntese simples de ser realizada em laboratório e de baixo custo (GAINI,2009). As argilas catiônicas possuem lamelas de aluminossilicatos carregadas negativamente, com cátions pequenos no espaçamento interlamelar que equilibram a carga da lamela, enquanto as argilas aniônicas como a brucita possuem carga positiva que se deve as camadas do hidróxido do metal, a carga é equilibrada por anions e moléculas de água intersticiais. Argilas catiônicas são principalmente obtidas a partir de minerais (BERGAYA, 2006), enquanto as argilas aniônicas são normalmente sintéticas (GAINI, 2009).

Em algumas circunstancias os cátions interlamelares podem ser substituídos por espécies químicas de natureza orgânica ou inorgânica através de reações de intercalação, ocasionando modificações no espaçamento interlamelar ou ainda modificações do material por reações onde ocorre o ancoramento dessas espécies na superfície do material. Os argilominerais são, portanto, sólidos eficientes para a promoção tanto das reações de intercalação como modificação apenas da superfície externa do material (NEUMANN, 2000).

2.2.1 Vermiculita

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado (argilomineral) pertencente à classe dos filossilicatos com estrutura lamelar geralmente trioctaédrica do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos, e de Fe^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas. A carga negativa da rede (camada) que surge dessas substituições são compensadas por cátions hidratados interlamelares (geralmente Na, Ca e Mg) que são livremente organizados e facilmente trocáveis. Além disso, grandes quantidades de moléculas de água podem ser acomodadas entre as lamelas, uma vez que a natureza do cátion interlamelar e a posição relativa das lamelas adjacentes influenciam a organização das moléculas de água interlamelar. Em geral, estas moléculas mostram um arranjo ordenado, embora elas tenham um pouco de mobilidade.

A estrutura da vermiculita foi estudada pela primeira vez por GRUNER em 1934. Os parâmetros da cela unitária monoclinica da vermiculita, sugerido por GRUNER, são: $a \approx 5,35$; $b \approx 9,25$; $c = 28,57-28,77 \text{ \AA}$; $\beta \approx 97,12^\circ$. HENDRICKS E JEFFERSON (1938) confirmaram a conclusão de Gruner e sugeriram que a vermiculita possui deslocamentos das lamelas comparados ao eixo de Y. Eles propuseram um arranjo hipotético de moléculas de água no espaço interlamelar dos anéis hexagonais. Nesta época não foi feita nenhuma providencia para cátions trocáveis em quaisquer destes estudos, mas sabe-se que estes cátions estão presentes para equilibrar a carga negativa na lamela do tipo 2:1.

A fórmula estrutural da cela unitária da vermiculita é $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, onde Mg^{2+} ou Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis (BRINDLEY,1980). Os parâmetros das camadas da vermiculita estendem-se em um arranjo bidimensional. Esta argila é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio (gibbsita). A Figura 2.3 ilustra a estrutura idealizada da vermiculita, onde se observam as duas camadas tetraédricas e uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns, formando uma lamela do tipo 2:1.

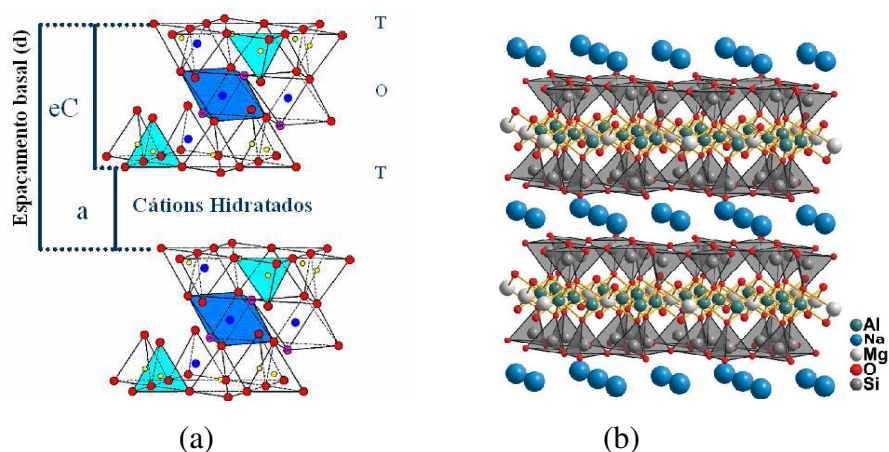


Figura 2.3: Ilustração da estrutura da vermiculita (a) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (b).

Estão ilustrados também na Figura 2.3 a distância interplanar basal (d) destes compostos, bem como a espessura da camada (eC) e a distância interlamelar(a). WALKER (1956) mostrou que a vermiculita saturada com Mg (como cátion interlamelar) em equilíbrio com uma atmosfera úmida, apresenta um espaçamento basal de 14,36 Å, este estado apresenta dois planos interlamelares incompletos de moléculas de água como conchas de hidratação ao redor dos cátions trocáveis. A imersão em água aumenta o espaçamento basal para 14,81 Å e os dois planos interlamelares de moléculas de água são completados.

A desidratação da fase 14,36 Å leva a uma fase com espaçamento igual a 13,82 Å que corresponde a uma estrutura que contem dois planos de moléculas de água ligeiramente incompletos com um arranjo diferente da fase 14,36 Å. O progresso da desidratação conduz progressivamente a uma fase 11,59 Å com um único plano de moléculas de água. Uma fase com distância 9,02 Å não possui nenhuma molécula de água no espaço interlamelar.

2.2.2 Argilas ativadas

A lixiviação seletiva é um método importante na preparação de materiais porosos que incluem carbono ativado (OKADA *et. al.*, 2003) e a obtenção de sílicas porosas (OKADA, 2005). O tratamento ácido em vários argilominerais constitui um método simples, efetivo e de baixo custo na obtenção de sílicas porosas. Neste sentido, são encontrados muitos estudos utilizando vários argilominerais como materiais de

partida: crisotila (HALMA *et al.*, 2006), montmorillonita (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008), caulinita (KOYUNCU, 2007), sepiolita (LAZAREVIĆ, 2007), vermiculita (MAQUEDA *et al.*, 2007).

Os mecanismos para geração da acidez no sólido, proposta para zeólitas (BARRER, 1978), dependem da substituição do silício por alumínio nas estruturas. Nesta base, o grau de substituições de Si nas folhas tetraédricas de SiO_4 por Al no material de partida dos argilominerais é importante para a geração da acidez nas argilas ativadas. E então, interessante examinar a relação entre o grau de substituições do Al nas folhas da matriz dos argilominerais resultando na acidez sólida. Os argilominerais de tipo 2:1 têm variados graus de substituição de Si tetraédrico por Al constituindo uma classe interessante de materiais de partida. Nestes casos, com exceção do SiO_2 , quase todos os componentes são lixiviados completamente através de tratamentos com ácidos fortes a temperaturas ligeiramente elevadas. Os espaços formados a partir da lixiviação destes componentes formam poros. Isto sugere que filossilicatos naturais, como as vermiculita e as micas, nas quais as substituições tetraédricas e estabilidade térmica são superiores comparadas com as esmectitas, poderão produzir materiais interessantes com elevada acidez e área superficial.

O tratamento com ácidos serve para três objetivos: dissolver alguma impureza da bentonita (por ex., calcita ou gipsita); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio H_3O^+ ; e dissolver, nas folhas tetraédricas das camadas 2:1 (próximo a superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

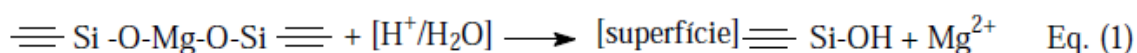
A montmorillonita ativada por ácido é a mais utilizada na produção industrial, e por isso também, é a mais estudada. Por essa razão, este argilomineral servirá como exemplo para as próximas explanações.

Alterações morfológicas muito importantes acontecem na estrutura cristalina da montmorillonita durante e após a ativação ácida. Os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam - se e ficam como em um leque aberto (constituídos por folhas flexíveis e moles de ácido silícico). Entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Os cátions trocáveis originais são substituídos por Al^{3+} e H^+ hidratados. Os diâmetros dos poros aumentam e o seu volume interno fica mais facilmente acessível a líquidos e gases. Tanto a área específica dos cristais, a acidez, e o seu “poder descorante” (“bleaching performance”)

aumentam até atingir valores máximos (que são dependentes da argila original) e, depois, ambos diminuem com o tempo de ataque por ácido.

As montmorillonitas ativadas por ácido, na quase totalidade, são utilizadas no refino (branqueamento ou descolorimento) de óleos e gorduras comestíveis; óleos, gorduras e ceras industriais; sabões e sabonetes para toalete e usos específicos; de componentes orgânicos de vernizes e tintas; na reciclagem de óleos lubrificantes usados em motores a explosão e para purificação de óleos isolantes para transformadores e turbinas elétricas.

Os compósitos também podem ser produzidos através da ativação ácida. Um estudo realizado com a crisotila e sepiolita foi reportado, onde após a extração dos cátions octaédricos como os íons de Mg^{2+} através de ataque ácido, obtém-se uma sílica que contém novos grupos silanóis que reagem com o organosilanóis produzido por hidrólise do cloro ou alcoxi-organosilanos como mostrado na Eq. (1).



A crisotila e a sepiolita preservam a morfologia até mesmo depois da remoção completa da folha octaédrica. Quando esta folha é eliminada as partículas desintegram, e microestruturas individuais inorgânico-orgânicos ou até mesmo, nanofibras são produzidas.

2.3 Modificação de argilominerais

A modificação de argilominerais é um dos campos de grande interesse da química, uma vez que pode-se obter materiais híbridos com vastas características químicas e físicas superiores, como por exemplo, maior reatividade. Desta forma, as modificações podem ser de ordem físico-química, na qual podem ser através da ativação ácida (MAQUEDA, 2008), tratamento térmico (HELLER-KALLAI, 2006), adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que essas espécies podem ser pequenas, no caso da adsorção de metais ou espécies grandes como polímeros (SHAO, 2008), além da pilarização (KOOLI, 2008).

2.3.1 Argilominerais modificados com agentes orgânicos.

Por definição, compósitos são sólidos que resultam da combinação de dois ou mais materiais mais simples que desenvolvem uma fase contínua (polímero, metal, cerâmico, etc.), em uma fase dispersada como fibras de vidro, partículas de carbono, sílica, argilominerais, etc. Esses novos materiais têm propriedades essencialmente diferentes dos componentes separadamente. Dentro dessas possibilidades de materiais híbridos inorgânico-orgânicos, os nanocompositos receberam muito atenção não só por causa de suas potenciais aplicações industriais, mas também por sua importância acadêmica (RUIZ-HITZKY, 2003, 2004). Recentes revisões neste tópico foram publicadas por SINHA RAY e OKAMOTO (2003), RUIZ-HITZKY *et al.* (2004), BERGAYA (2006). As partículas dos argilominerais podem reagir de diferentes modos com os compostos orgânicos. A penetração das moléculas orgânicas no espaço interlamelar dos argilominerais é chamado de intercalação e pode ocorrer de diversas maneiras, Figura 2.4.

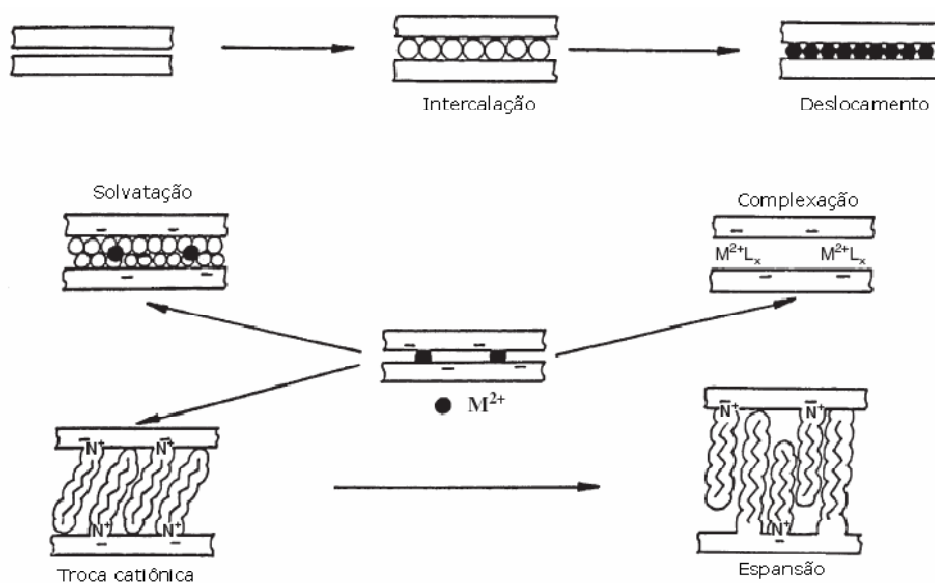


Figura 2.4: Reações interlamelares em argilominerais. JASMUND e LAGALY (1993).

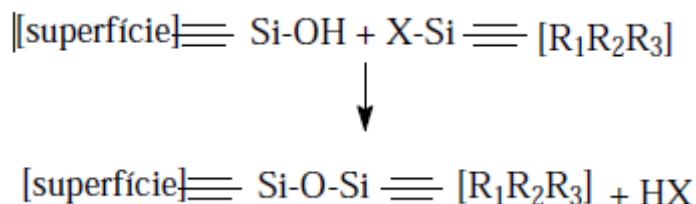
Uma ampla diversidade de reações caracteriza o comportamento dos argilominerais 2:1. As moléculas hidratadas no espaçamento interlamelar das esmectitas e vermiculita podem ser deslocadas por muitas moléculas orgânicas polares. Os ligantes orgânicos neutros podem formar complexos com os cátions interlamelares. Os cátions

interlamelares podem ser trocados por vários tipos de cátions orgânicos. Os íons de aquilamônio são extensamente utilizados em aplicações industriais principalmente os íons quartanários de aquilamônio (ZANG, 2008), para modificação de bentônicas. Outro grupo importante de combinações orgânicas e com corantes (ROULIA e VASSILIADIS, 2008) e complexos de catiônicos (YUE, 2007).

Dentro das inúmeras possibilidades de híbridos os materiais obtidos a partir do ancoramento de moléculas orgânicas em argilominerais são o foco deste estudo. As reações de ancoramento ocorrem quando ha a formação de ligações covalentes entre a superfície do suporte e moléculas orgânicas. E uma excelente opção para obtenção de materiais híbridos estáveis, podendo tornar hidrofóbica as partículas naturalmente hidrofílicas dos argilominerais. Os argilominerais do tipo 2:1 possuem silanóis (Si-OH) e aluminóis (Al-OH) que se agrupam nas extremidades das partículas onde as reações de ancoramento aparentemente acontecem.

2.3.2 Reações de ancoramento em argilominerais

Agentes sililantes são vastamente utilizados na preparação de micro-combinações baseados em argilas, sílica, fibra de vidro, etc. (BERGAYA,2006). Os agentes sililantes possuem grupos $\equiv\text{Si-X}$ ($\text{X} = \text{OR}, \text{Cl}$) que podem reagir com grupos silanóis da superfície dos argilominerais, dando pontes de siloxanos estáveis, como mostrado na reação a seguir.



Após a reação de ancoramento com organosilanos, a superfície hidrofílica se torna organofílica, e o produto pode ser facilmente dispersado em combinações de baixa polaridade inclusive em polímeros (ALVES, 2007).

A estabilidade destes derivados orgânicos é excelente. Os grupos fixos só são eliminados com aquecimento a temperaturas elevadas por combustão ou pirólise, respectivamente, na presença ou ausência de oxigênio (BERGAYA,2006).

No processo de silanização de superfícies dois métodos podem ser destacados (FONSECA,2001):

(a) Funcionalização por hidrólise de silanos em presença de água proveniente do substrato mineral, atmosfera ou gerada “in situ”. Nos métodos tradicionais são utilizados os sistemas com solventes aquosos. No caso de um silano R_nSiR' ($n-4$) onde R' é um grupo hidrolisável, os grupos silanóis resultantes da hidrólise de R' são usualmente lábeis e condensam formando ligações siloxanos com outros grupos silanóis tanto da superfície do mineral como na solução. Tipicamente, os silanos hidrolisáveis condensam em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos.

A silanização em meio aquoso é um método inconveniente por ser difícil controlar a extensão da oligopolimerização em solução, resultando em coberturas de superfície não reprodutíveis. Outros problemas envolvem o processo de cura em que as propriedades do substrato e as espécies em solução interagem com a superfície e influenciam na determinação das características da superfície modificada (FONSECA, 2001).

(b) Funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície via condensação com os silanóis da superfície ou hidroxilas na ausência de água. Deve-se destacar que para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Isso exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado aplicado a amostra pode ser decisivo sobre a natureza do produto final (ALVES, 2007).

Na literatura inúmeros trabalhos são citados envolvendo a silanização de filossilicatos nessas condições (PAIVA, 2008). Um trabalho recente é a modificação da vermiculita com silano clorado e subsequente reação com aminas (ALVES, 2007).

Um recente estudo publicado por ZHU (2007) visa a obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos baseados na silanização de bentônicas polarizadas (SPILCs) por pré - polarização da bentonita com o íon de Keggin de Al e posterior silanização destes sólidos (Figura 2.5). De acordo com este estudo as argilas polarizadas silanizadas possuem teor de carbono orgânico mais alto em relação a bentonita original.

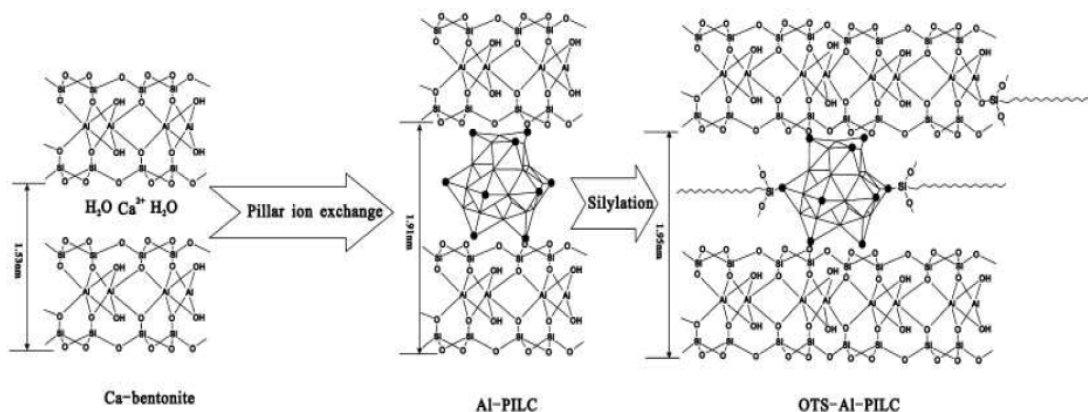


Figura 2.5: Esquema geral para a síntese das SPILC (ZHU,2007).

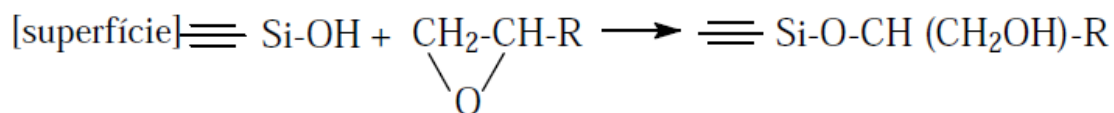
Os pilares formados na estrutura inserem um espaçamento 1,91 nm e introduzem novos sítios ativos pelos grupos OH. A distância interlamelar é relativamente inalterada durante o processo de silanização. As amostras SPILC demonstraram-se bastante eficientes na adsorção de alguns compostos orgânicos.

As superfícies modificadas com vinilsilanos permitem uma posterior copolimerização com vários monômeros não saturados como metilacrilato, metilmetacrilato, n-butilacrilato, vinilacetato e estireno (MARCINIEC, 2008). Os compósitos apresentam propriedades mecânicas melhoradas. Estes e outros filossilicatos ancorados, e especialmente a mistura deles com polímeros merecem atenção.

Podem ser ancorados em argilominerais como sepiolitas e vermiculitas também usando combinações de várias funcionalidades como isocianatos e epóxidos. Isocianatos reagem com os grupos silanóis como mostra reação abaixo:



O ancoramento de 1,2-epóxidos pela reação com os grupos silanóis em superfícies minerais é bem estabelecido por espectroscopia de IV. As funções de epóxi são abertas a 80–100 °C, em fase de vapor ou em solução com o uso de solventes apróticos. A reação de junção do epóxido com os grupos RSi-OH da sepiolita é mostrado abaixo:



Neste caso os grupos orgânicos R são unidos a superfície por ligações RSi-O-CR. A abertura dos anéis de epóxido pode ser aplicada na obtenção de nanocompósitos de esmectita-poliéter.

Outra maneira de explorar a reatividade do grupo do epóxido em agente sililantes que possuem esses anéis, e servem para produção em laboratório de novos agentes sililantes para a obtenção de novos híbridos, que podem ser obtidos de forma homogênea ou heterogênea, conforme figura 2.6.

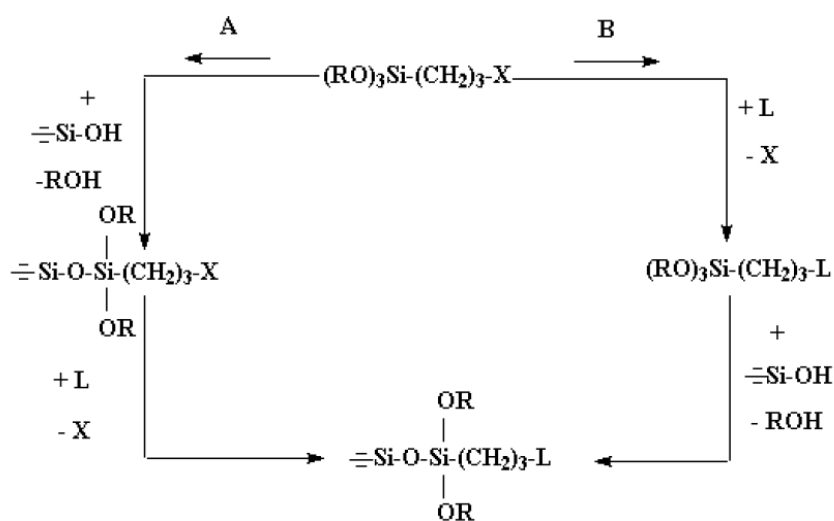


Figura 2.6: Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada (A) heterogênea e (B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.

Na literatura, um grande número de matrizes contendo grupos nitrogênio tem sido amplamente utilizado na adsorção de metais pesados em solução aquosa e não-aquosa, cujo mecanismo interativo está associado à formação de complexos metálicos envolvendo o nitrogênio atuando como centro básico e o cátion metálico que age como ácido (AIROLDI, 2008). Esses processos podem então ser tratados como uma reação do tipo ácido-base em que a dureza dos centros ativos envolvidos é determinante na eficiência e seletividade da adsorção.

2.4 Argilominerais como adsorventes para poluentes.

A inegável utilidade das argilas no controle da poluição e proteção do meio ambiente surge a partir de muitas das mesmas características que as tornaram tão úteis industrialmente. Um estudo publicado por GRIM (1962) a mais de quatro décadas já apontava a utilização das argilas no controle de diversos poluentes, como por exemplo, a aplicação desses materiais na eliminação de resíduos radioativos, adsorventes, e na clarificação da água. Entretanto, as principais utilizações identificadas para as argilas até hoje são na cerâmica e no processo de refinação do petróleo.

As propriedades peculiares das argilas como a capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, mecânica e a elevada área superficial aliada ao seu baixo custo, as tornam materiais importantes para controle de poluição. A capacidade de adsorção as torna mais adequadas a aplicações mais específicas. Estas incluem a utilização na liberação controlada de pesticidas (CASAL, 2001), gestão dos resíduos nucleares (BERGAYA, 2006) e no auxílio na liberação controlada de drogas (DEPAN, 2009).

As argilas são eficazes para o controle de cátions em solução, embora, a eficácia da sua capacidade de troca iônica seja ditada pelo equilíbrio entre os íons em solução e os sítios de troca. No entanto, argilas são mais úteis para o controle de poluentes quando o mecanismo de captação catiônica se estende para além da troca catiônica, como no caso dos íons de metais pesados.

TILLER (1996) concluiu que os argilominerais têm uma maior afinidade com íons de metais pesados do que para os cátions alcalinos e alcalinos terrosos. A adsorção de íons de metais pesados por argilas é um processo complexo, refletindo a sua forte tendência para formar ligações covalentes (JACKSON, 1998). A extensão da adsorção não é simplesmente uma função da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais, envolvendo uma grande variedade de processos de captação de íons, incluindo: i) complexação na superfície que pode ser tanto direta ou indireta; ii) a simples troca iônica; iii) precipitação na superfície (BERGAYA, 2006). Alguns tipos comuns de complexação de íon na interface sólido-solução são ilustrados na Figura 2.7. A complexação na superfície constitui uma adsorção e ocorre em sítios das extremidades do sólido. Esse processo envolve a formação de vínculos diretos entre os cátions metálicos e os grupos OH e os átomos O da superfície, que possuem força intermediária entre a força das ligações iônicas e covalentes (JACKSON, 1998).

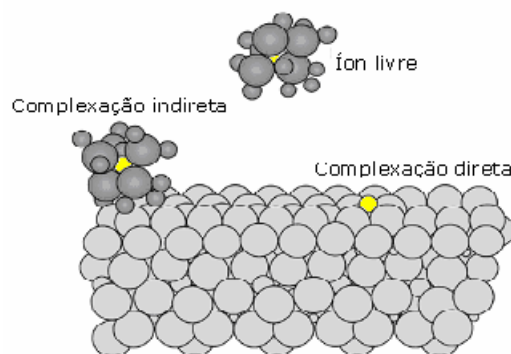


Figura 2.7: Ilustração da complexação indireta e direta e a difusão do íon livre em relação ao aluminossilicato lamelar, BERGAYA, 2006.

A adsorção de íons de metais pesados pode ocorrer em diferentes sítios sobre a estrutura do aluminossilicato (INSKEEP e BAHAM, 1983), e os sítios envolvidos podem variar para cada metal pesado. Para cada um dos íons metálicos, o local preferencial depende, em diferentes formas e com intensidades diferentes, e com diversos fatores como: força iônica, pH, e os ânions que estão presentes na solução.

Os hidróxidos metálicos formam precipitados especialmente sobre superfícies minerais quando as concentrações dos íons de metais pesados são mais elevados ou com pH próximo a neutro ou alcalino (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008 ; JACKSON, 1998). TILLER (1996) salienta, no entanto, que é difícil explicar os resultados de interação sólido-solução em termos de precipitação. De acordo com MCBRIDE (1991), muitas das chamadas isotermas de adsorção combinam os efeitos da quimissorção, precipitação, com a nucleação de hidróxidos metálicos na superfície, enquanto SCHEIDEGGER e SPARKS (1996) sugeriram que existe uma continuidade entre a superfície de complexação (entendida como adsorção) com a precipitação na superfície.

Geralmente, o pH elevado favorece a adsorção por meio da produção de hidroxilações (BHATTACHARYYA E GUPTA, 2008; JACKSON, 1998). Por exemplo, o chumbo é retido fortemente por argilas, desde que o pH seja alto o suficiente para garantir que ocorra precipitação do chumbo (YONG *et al.* 1990), embora no caso do mercúrio, um aumento da captação ocorre com a diminuição do pH (FARRAH E PICKERING, 1978). Altos valores de pH também podem resultar em uma maior especificidade do argilomineral para íons de metais pesados, em relação aos íons dos alcalinos terrosos, provavelmente devido a maior tendência dos íons de metais pesados para hidrólise (MCBRIDE, 1991).

A capacidade das argilas para atrair e manter os íons de metais pesados pode ser reforçada através de modificações. CREMERS *et al.* (1979) relatam um processo pelo qual a adição de poliaminas a um argilomineral reforça a remoção de cátions de metais pesados em solução. Do mesmo modo, bentonitas organicamente modificados com dimetil dioctadecilamonio (DMDOA) eleva consideravelmente a remoção dos íons de metais pesados em solução aquosa. A quantidade de íons zinco adsorvida por DMDOA-bentonita praticamente triplica, na presença de dietil fenol e acetona (STOCKMEYER E KRUSE, 1991). Chumbo e clorobenzeno são absorvidos simultaneamente por uma bentonita modificada com hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) (LEE *et al.*, 2002). Verificou que o aquecimento da bentonita após absorção de cátions de metais pesados, diminui a sua facilidade de dessorção.

A modificação de esmectitas por intercalação de hidroxycátions e pilarização pode elevar significativamente a adsorção de determinados íons metálicos (GUERRA, 2008). COOPER *et al.* (2002) observaram que uma montmorillonita que sofreu intercalação com polihidroxo de ferro ou polihidroxo ferro/alumínio têm maiores afinidades para Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} do que o correspondente com compostos polihidroxo alumínio.

A modificação por ativação ácida também se mostra como alternativa para aumentar a capacidade de adsorção das argilas. VENGRIS *et al.* (2001) relatam um estudo onde um aluminossilicato 2:1 foi tratado com HCl concentrado e o produto e neutralizado com NaOH. Este último passo resulta na re-adsorção de Al, Fe e Mg sobre a argila ativada, o que dá um material com uma elevada capacidade de adsorção Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em água.

Em resumo, podemos dizer que as leis que regulam a adsorção e liberação seletiva de íons de metais pesados por argilas e argilominerais são tão numerosas e diversificadas que provavelmente não podem ser reduzidas a uma fórmula preditiva universalmente aplicável. Além disso, a operação de fatores como a variabilidade inerente de minerais naturais, a influência de revestimentos de superfície, a variedade de sítios de ligação na superfície e a variabilidade das condições ambientais, justificam as contradições entre os resultados experimentais de diferentes pesquisadores (BERGAYA, 2006; JACKSON, 1998).

3. OBJETIVOS

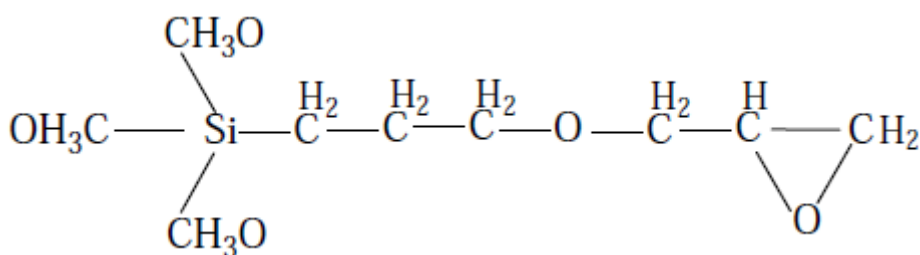
O presente trabalho apresentou como objetivo geral a utilização dos argilominerais vermiculita e seus derivados por lixiviação ácida controlada como suportes para adsorventes. Os objetivos específicos foram:

- 1) Sintetizar vermiculita lixiviada a partir da reação do sólido precursor com ácido nítrico,
- 2) Caracterizar a vermiculita precursora e o sólido lixiviado com análise química e técnicas espectroscópicas como RMN de Si^{29} e Al^{27} , espectroscopia na região do infravermelho e RAMAN, difratometria de Raios-X, termogravimetria e área superficial.
- 3) Obter os sólidos precursores silanizados com derivado do grupo epóxido que sofreu reações subsequentes com três aminas de cadeia crescente etil, butil e propildiamina.
- 4) Caracterizar os sólidos modificados organicamente pelas técnicas citadas anteriormente.
- 5) Aplicar os sólidos na adsorção de íons de cobre (II) em solução aquosa.
- 6) Determinar a seletividade dos diversos sólidos.

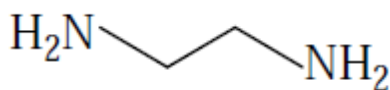
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

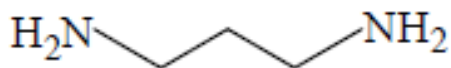
- Amostras de argila natural proveniente da região de Santa Luzia, cuja granulometria e capacidade de troca catiônica foram determinadas anteriormente.
- Etanol e água deionizada serão utilizados como solventes.
- 3-propilglicidoxitrimetoxissilano, (GPTS).



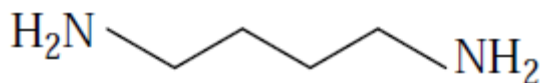
- Nitrogênio
- Tolueno ou Xileno
- Etildiamina



- 1,3-diaminopropano



- 1,4-butanodiamina



- Ácido nítrico
- Nitrato de cobre sem purificação prévia.

4.2 Purificação da argila natural

Inicialmente, a argila foi purificada com o objetivo de minimizar impurezas normalmente presentes como material orgânico, quartzo, e feldspato. Inicialmente o tratamento visou eliminar a matéria orgânica, 400 g da argila foi tratada com 400 cm³ de

solução tampão acetato de sódio pH = 5,0. A suspensão foi mantida sob aquecimento e agitação até uma estabilização da temperatura a 323 K. Em seguida, adicionou-se 120 cm³ de água oxigenada 100 volumes, ficando sob reação durante 72 h. Logo após, centrifugou-se e lavou-se três vezes com água bidestilada.

4.3 Obtenção das matrizes a partir da vermiculita

4.3.1 Obtenção da argila na forma mono iônica

A argila obtida anteriormente foi posta em uma solução de NaCl 1 mol dm⁻³, durante 72 horas sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Finalmente, a argila foi lavada com água deionizada e seca à vácuo sem aquecer.

4.3.2 Ativação ácida da vermiculita

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra de argila obtida anteriormente. Adicionou-se 10 cm³ de solução de HNO₃ a 3,0 mol dm⁻³ por grama da argila limpa, mantida sob agitação a 368 K durante 4,0 h. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi lavado exaustivamente com água deionizada. O sólido obtido foi denominado por Ver para vermiculita sódica e Vac para vermiculita tratada com ácido que será seguido por um número que indica a concentração do ácido utilizado no tratamento (3 mol.dm⁻³), a procedimento de obtenção das matrizes inorgânicas esta resumido na Figura 4.1.

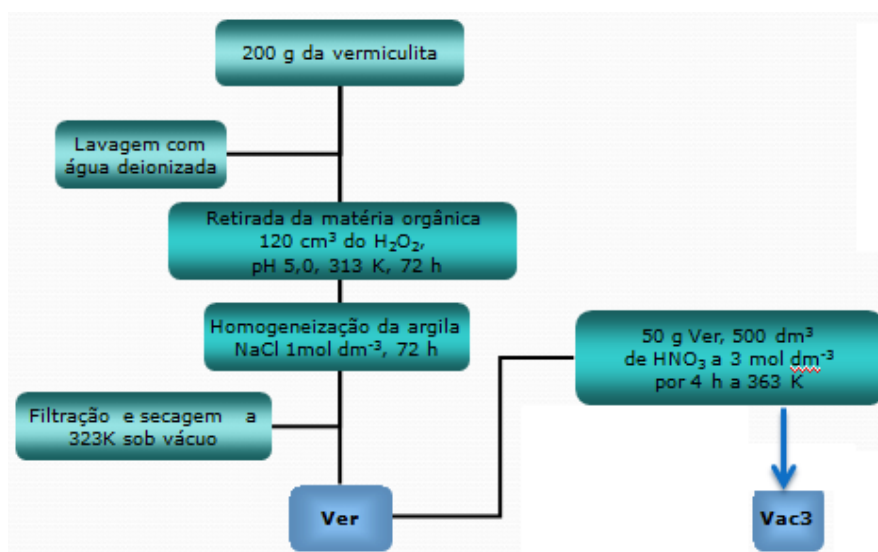


Figura 4.1: Método de obtenção das matrizes inorgânicas.

4.3.3 Reação de modificação superficial dos sólidos puros lixiviados com o silano (Rota Heterogênea)

Nessas reações, 16,0 g do sólido foram suspensas em 200,0 mL de xileno e reagiram com 10,0 mL do 3-propilglicidoxitrimetoxissilano. O sistema ficou a 373K em atmosfera de N₂ por tempos em 24 a 48 h. O sólido foi filtrado e o produto lavado com etanol e seco à vácuo por 48 h a 353 K, conforme Figura 4.2.

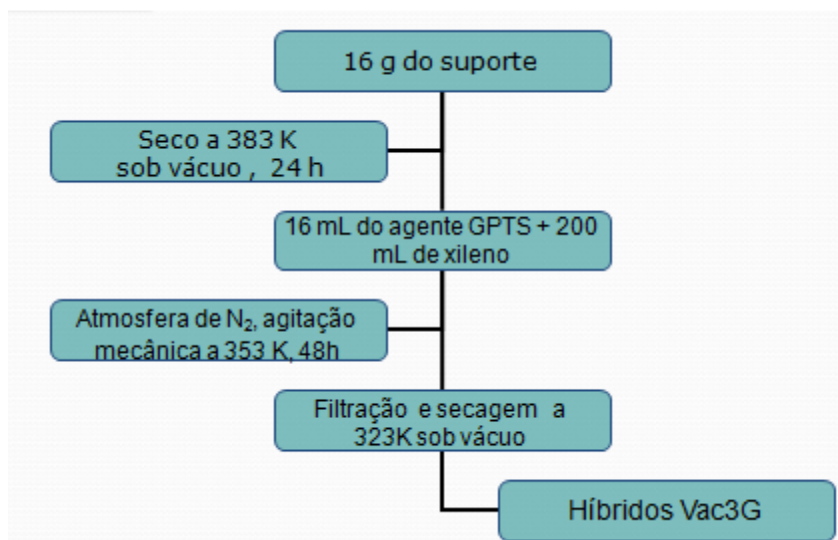


Figura 4.2: Método da modificação do sólido com 3-propilglicidoxitrimetoxissilano.

Em uma etapa seguinte, 5,0 g de Vac3G foram suspensos em 80 cm³ de xileno seco e a esta suspensão foram adicionados 5,0 mL de cada diamina, e mantida sob refluxo por 48 h. O sólido foi filtrado e lavado com etanol e posteriormente seco à vácuo a 323 K durante 24 h. A quantidade de diamina adicionada foi três vezes superior a quantidade de grupos epóxido imobilizados no sólido. As matrizes obtidas foram denominadas Vac3et, Vac3prop, Vac3but para os sólidos após reação com cada amina.

4.4 Determinação das isotermas de adsorção dos cátions metálicos nas argilas

A obtenção das isotermas de adsorção do cátion de cobre em meio aquoso foi realizada pelo método da batelada. Nessas medidas, amostras de aproximadamente 50 mg do sólido foram suspensas em 20,0 cm³ de soluções de concentrações crescentes de sal metálico. A suspensão foi mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, para se obter o tempo de equilíbrio do processo. Após o equilíbrio, para cada ponto da isoterma alíquotas do

sobrenadante foram removidas e as quantidades de metal determinadas por absorção atômica. Assim pode-se determinar a quantidade de material adsorvido (Nf) por grama de argila pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial (Ni) e presente após o equilíbrio (Ns) conforme a equação: $N_f = (N_i - N_s)/m$.

4.5 Caracterização

4.5.1 Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados usando um analisador de microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400.

4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Bomem, Serie MB, com transformada de Forrier, TF, utilizando pastilhas de KBr com 1 % de amostra, na região de 4000 a 400, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.3 Difração de raio-X, DRX.

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em um difratometro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30KV e uma corrente elétrica de 20mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 1,7 a 40 graus. A radiação utilizada foi a $K\alpha\text{Cu}$. Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

4.5.4 Análise termogravimétrica.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, a uma razão de aquecimento programada em $0,16\text{ K.s}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 298-1180K.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Argilas ativadas.

5.1.1 Análise química

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 argilas tem sido realizada utilizando-se métodos complexiométricos e instrumentais. As determinações usuais são: perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O .

A perda ao fogo (aquecimento a 1276 K) deve-se, principalmente, a água intercalada de coordenação e a decomposição dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Além destes, compostos como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação.

A ativação dos sólidos pelo tratamento ácido foi acompanhada pela análise química dos seus principais constituintes, listados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Análise química da vermiculita natural e dos sólidos ativados.

Constituintes	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)
Ver	44,62	9,18	5,46	20,44
Vac3	58,80	0,88	1,37	0,95

Os dados da análise química demonstram que, a medida que se eleva concentração do ácido, a lixiviação dos metais se torna mais acentuada, havendo apenas a preservação do silício no esqueleto inorgânico. Portanto, como a vermiculita ativada com ácida a 3 mol dm^{-3} apresentou a maior porcentagem de SiO_2 , esta foi utilizado como suporte nas reações seguintes.

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os suportes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Estes espectros foram importantes para a investigação das alterações no esqueleto inorgânico após o tratamento ácido. Na Figura 5.1, tem-se os espectros dos suportes Ver e Vac3.

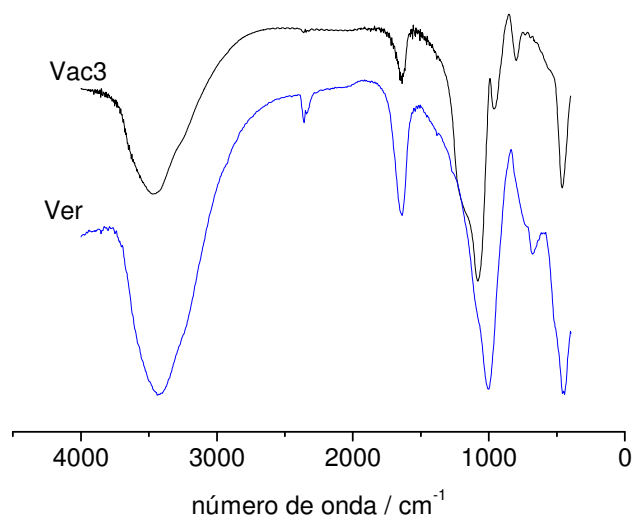


Figura 5.1: Espectros na região do IV da vermiculita pura e Vac3.

Inicialmente, podemos observar na Figura 5.1. uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. A banda larga na região de 3500 cm^{-1} é dada ao estiramento OH presente na superfície dos suportes, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e encontradas na região interlamelar. Outra banda em 1640 cm^{-1} , comum nos espectros, com maior ou menor intensidade, é característica da deformação angular da ligação O-H da água. Invariavelmente observa-se uma acentuada diminuição na intensidade das vibrações de deformação Al-OH em 814 cm^{-1} confirmando a lixiviação do Al pelo tratamento ácido. A banda intensa, atribuída à frequência da ligação Si-O e ao estiramento assimétrico Si-O-Si (NAKAMOTO, 1986; SILVERSTEIN 1990) é observado em aproximadamente 1000 cm^{-1} . A vibração do grupo $[\nu(\text{Si}_2\text{O}_5)]$ foi atribuída em 550 cm^{-1} (SCOTT, 2004; SILVERSTEIN,1990).

No espectro referente ao sólido Vac3 foi observado o surgimento de um novo estiramento em 963 cm^{-1} , característico dos grupos silanóis ($\nu\text{-Si-OH}$), este sinal e ocorre em sílicas e argilas ativadas pelo tratamento ácido onde estes grupos existem em abundancia (TYAGI, 2006; TEMUJIN,2003). Observa-se também uma acentuada diminuição de intensidade da banda larga em 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH presente na superfície

dos suportes. Temos ainda para o sólido Vac3, o surgimento de uma nova banda próxima 800 cm^{-1} característica de Fe, Al ou Mg octaédricos, que se tornam visíveis nos espectros devido a exposição desses sítios após a lixiviação do alumínio da camada tetraédrica.

5.1.3 Difratometria de raios-X

A vermiculita como sendo um material lamelar permite duas possibilidades de reações de modificação as quais envolvem a superfície externa tanto quanto a região interlamelar. Por isso, se tornou fundamental a caracterização dos materiais por difratometria de Raios-X cujos resultados para vermiculita após a purificação estão na Figura 5.4. O primeiro pico representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,25$ equivalente a uma distância interlamelar de 1,41 nm. Este valor corrobora com o fornecido na literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita (MOORE, 1997). A reflexão no plano (060) possibilita a distinção 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 (MOORE, 1997). Para valores de d (060) entre 1,49 e 1,50 Å a argila é dioctaédrica e para valores de d (060) entre 1,51 e 1,53 Å a argila é trioctaédrica. O valor de d na reflexão do plano (060) para a vermiculita estudada é de 1,486 Å, indicando que a mesma é do tipo dioctaédrica.

Conforme se observa na Figura 5.4, os dados de DRX mostram que há alterações significativas na cristalinidade do material após a lixiviação. O material vai perdendo a cristalinidade, tornando-se completamente amorfo a partir do tratamento com ácido a 3 mol dm^{-3} . Esse comportamento é atribuído ao aumento da quantidade de metais lixiviados da estrutura inorgânica e esfoliação das lamelas, que pode ser acompanhada pela diminuição da intensidade do pico referente ao plano (002).

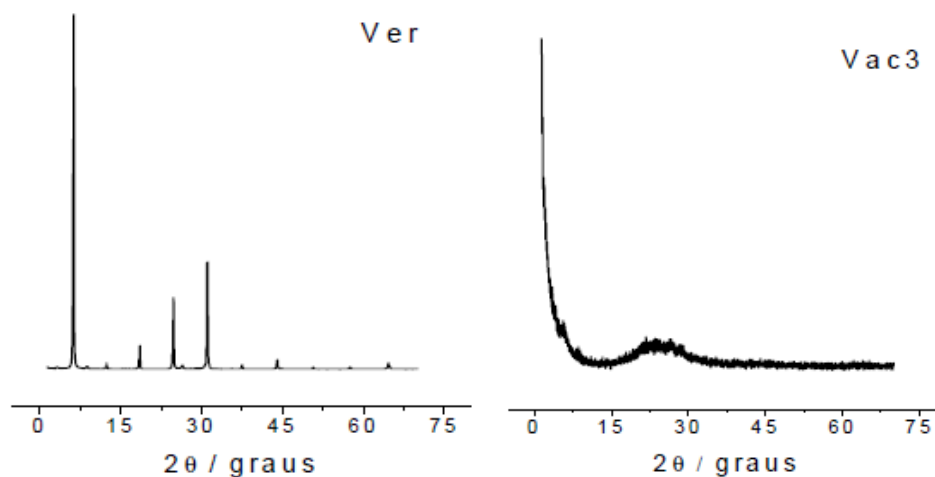


Figura 5.4: Difractometria de Raios-X da vermiculita original e dos sólidos lixivados.

5.2 Reações o GPTS

A rota de obtenção de híbridos inorgânicos-orgânicos neste trabalho de pesquisa consiste em explorar a capacidade de reação dos sólidos com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS). Este interesse está relacionado com a alta reatividade química do grupo epóxido, localizado na extremidade da molécula, que possui a habilidade de interagir com centros básicos, destacando-se as moléculas com grupos aminados. A proposta de inclusão de moléculas de aminas aos sólidos modificados com o agente sililante contendo o grupo epóxido está representada no Esquema I. Após a incorporação do agente sililante GPTS, a segunda etapa da reação se dá pela incorporação da molécula de amina (Figura 5.5). O par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da amina ataca o carbono deficiente em elétrons do anel epóxido (I). Consequentemente, os elétrons da ligação carbono-oxigênio do anel são transferidos ao oxigênio da extremidade do anel, provocando a abertura do mesmo (II). A localização da densidade eletrônica do oxigênio possibilita a interação do grupo H_3N^+ formado na estrutura da amina (III), e finalmente, os elétrons da ligação entre o hidrogênio e nitrogênio (IV) estabelecem a formação de um novo composto. Este procedimento é de extrema importância para o desenvolvimento desta área da química porque possibilita, a partir de um produto comercial, efetuar a síntese de novos materiais, com incorporação de novas moléculas ao sólido. Para melhor compreensão, os resultados e discussão foram separados em duas partes, a primeira contendo os dados da obtenção das matrizes com o grupo epóxido e a segunda parte com os dados dos sólidos que sofreram as reações subsequentes com as moléculas aminadas.

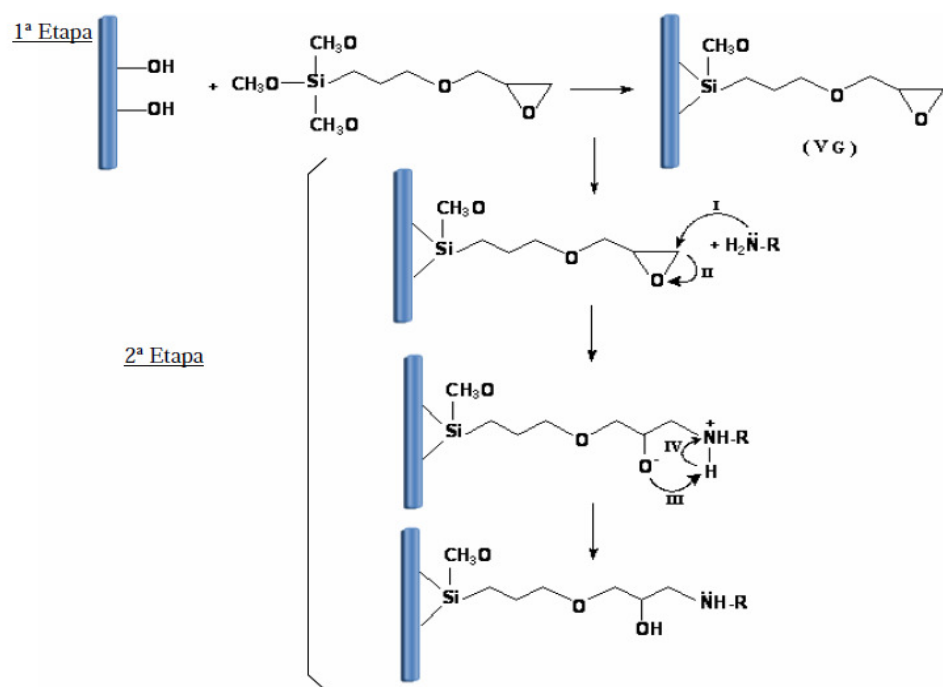


Figura 5.5: Reações de incorporação do grupo agente sililante seguida com aminas

5.2.1 Análise elementar

A Tabela 5.2 lista os valores de análise elementar para os híbridos obtidos com a reação com o agente GPTS para as reações realizadas no tempo reacional de 24. A partir dos percentuais de carbono foi possível determinar o teor de GPTS ancorado nos suportes e estabelecer a densidade de moléculas imobilizadas (Qf). Como observado para os híbridos estudados anteriormente, o aumento dos teores de carbono concorda com o aumento da área superficial do suporte. Os dados da Tabela 5.2 mostram que, nas condições estudadas a vermiculita, Ver, não reagiu com o GPTS.

Tabela 5.2: Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), densidade de moléculas imobilizadas (Qf) dos materiais modificados em concentrações de saturação em tempos de reação variados.

Material	Tempo / h	C / %	H / %	Qf / mmol g ⁻¹
VerG	24	0,09	1,90	-
Vac3G	24	12,34	3,20	1,71

Isto pode está relacionada à baixa densidade de grupos OH disponíveis para interação, ao impedimento estérico e ao fato desse grupo não catalisar a reação como ocorre em agentes aminados.

Para o sólido Vac3G a saturação é alcançada em apenas 24 h, obtendo-se também neste caso os maiores teores de moléculas de GPTS ancorados, entre os híbridos estudados. A alta área superficial aliada a grande quantidade de grupos -OH na superfície, causada pela lixiviação dos metais do esqueleto inorgânico durante o tratamento ácido, fazem com que os sólidos ativados obtenham até 12,34 % ($1,71 \text{ mmol g}^{-1}$) de teor de carbono para o sólido Vac3G. Este resultado é superior a aqueles obtidos em estudos anteriores para sílica mesoporosas (SALES,2002), onde o teor de carbono obtido é de 8,62% com densidade de moléculas imobilizadas de $1,03 \text{ mmol g}^{-1}$.

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros do sólido Vac3 puro e modificado pelo agente sililante GPTS, Vac3G, estão mostrados da Figura 5.6.

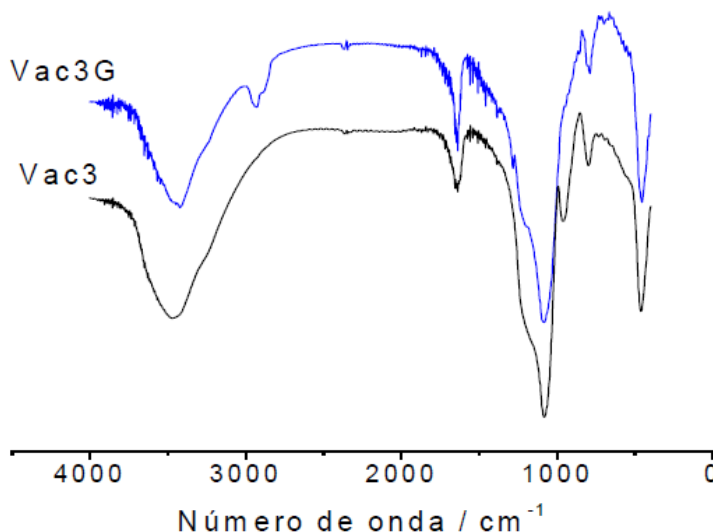


Figura 5.6: Espectros na região do IV dos sólidos Vac3 e Vac3G.

Analisando os espectros das Figuras 5.6, percebe-se que os sinais provenientes do esqueleto inorgânico se manteteve. Entretanto, após a reação de funcionalização com o agente sililante, ocorre o aparecimento de novas bandas de pequena intensidade, relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm^{-1}

(BARRIO, 2008). A banda em 965 cm^{-1} , característica dos grupos silanóis ($\nu\text{-Si-OH}$) observada no sólido Vac3, não aparece nos espectros das amostras modificadas organicamente, o que confirma a reação destes grupos com os grupos alcóxidos do agente silante. A deformação axial simétrica do anel epóxido, na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase, ocorre como um sinal de pequena intensidade em aproximadamente 1250 cm^{-1} . Outra banda seria esperada, na região de 950 a 810 cm^{-1} atribuída a deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração da ligação C-O. Entretanto, este sinal é encoberto pelo alargamento do sinal relacionado ao estiramento assimétrico Si-O-Si (NAKAMOTO, 1986; SILVERTEIN 1990) que é observado em aproximadamente 1000 cm^{-1} .

5.2.3 Análise termogravimétrica.

As curvas termogravimétricas mostradas na Figura 5.7 apresentam entre a temperatura ambiente até aproximadamente 400 K, uma diminuição da quantidade de perda de massa nos sólidos modificados em relação aos seus respectivos suportes. Este comportamento é esperado devido à reação da molécula orgânica com as hidroxilas superficiais, diminuindo então a quantidade de água adsorvida. A curva TG da matriz funcionalizada apresentou uma perda de massa superior em relação ao suporte, no intervalo de aproximadamente 400 a 1170 K (observe a Tabela 5.3). Esta perda de massa foi relacionada à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado e a condensação dos grupos silanóis remanescentes.

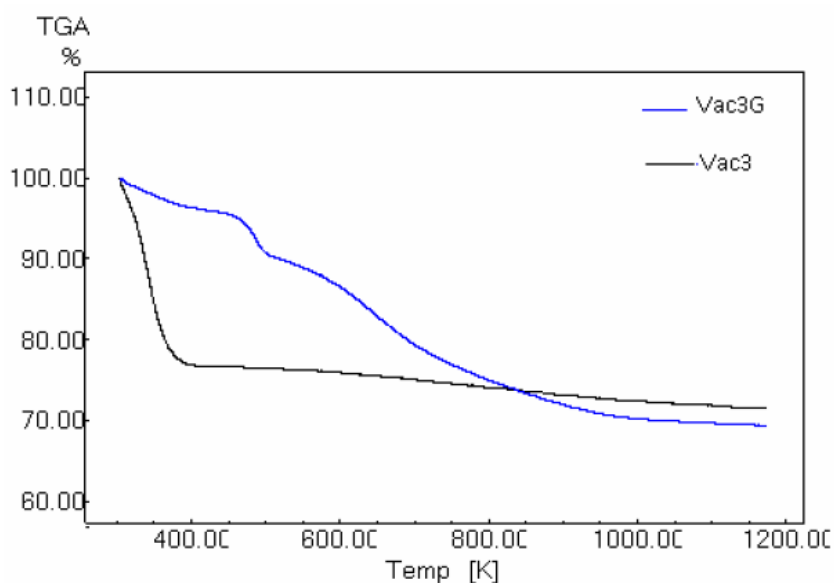


Figura 5.7: Curva TG das séries dos sólidos Vac3 e Vac3G.

Tabela 5.3: Perdas de massa (Δm) obtidas por termogravimetria nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.

Amostras	Δm /%	ΔT /K
Vac3	23,32	328-364
	5,45	364-1170
Vac3G	6,32	478-495
	20,43	500-1170

Conforme se observa na Tabela 5.3, há um aumento da perda de massa pronunciado para o híbrido Vac3G em relação ao suporte Vac3, uma vez que uma maior quantidade de grupos orgânicos ancorados resulta numa maior degradação térmica.

5.3 Reações subsequentes do sólido Vac3G com diaminas

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros da nova série de híbridos resultantes da reação do grupo de sólidos com epóxido e as diaminas é mostrado na figura 5.8.

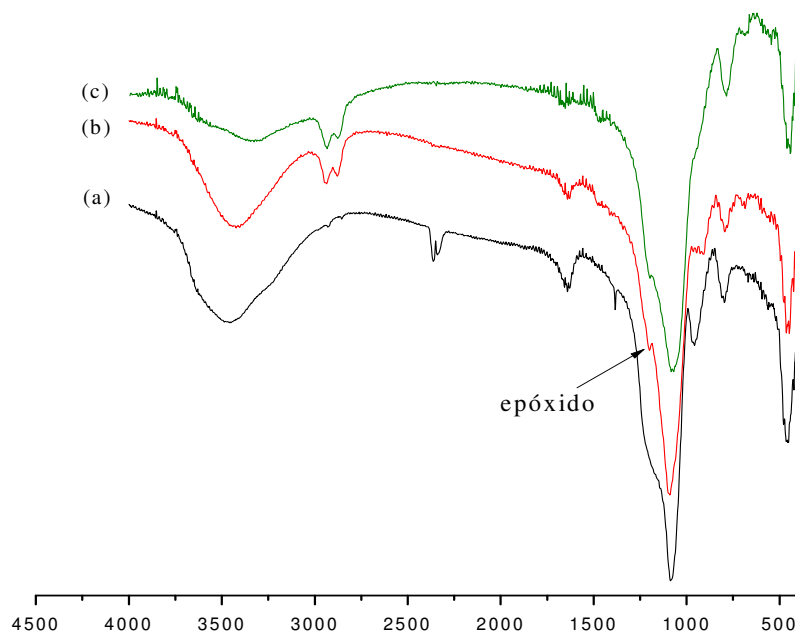


Figura 5.8: Espectros na região do IV dos sólidos: Vac3 (a); Vac3G (b) e Vac3G-prop (c)

Para os espectros resultantes dos sólidos que sofreram as reações subsequentes tem-se o desaparecimento das frequências características do anel corroborando com a eficiência da reação, confirmando a abertura do anel do GPTS, durante a reação com o grupo amina. Observou-se ainda nos sólidos modificados, a presença de bandas de pequena intensidade próxima a 1540 cm^{-1} referentes a deformação da ligação N–H. Os espectros para os sólidos contendo as demais diaminas apresentaram comportamento semelhante.

5.4 Ensaios de adsorção com cobre

Os processos de interação dos cátions metálicos nos filossilicatos aaminados levam em conta a possibilidade de complexante do nitrogênio com estes íons (AIROLDI, 2008). Os processos de adsorção foram realizados apenas para Vac3 modificada com o agente sililante 3-aminopropiltrimetóxisilano e subsequente com as diaminas alifáticas etilenodiamina, 1,3-diaminopropano e 1,4-butildiamina. Com a finalidade de conhecer o comportamento da adsorção, foram feitos estudos de tempo de reação, obtendo os dados da Figura 5.9. Podemos observar que o tempo de saturação para os sólidos Vac3G-et e Vac3G-but é de 2 horas e para o sólido Vac3G-prop é de 8 h. Estes resultados com as vermiculita modificada com diamimas foram satisfatórios, pois a vermiculita original apresentou um tempo de saturação de 24 h. Observa-se ainda que, a Vac3G-prop tem uma tendência de adsorve mais cátions metálicos.

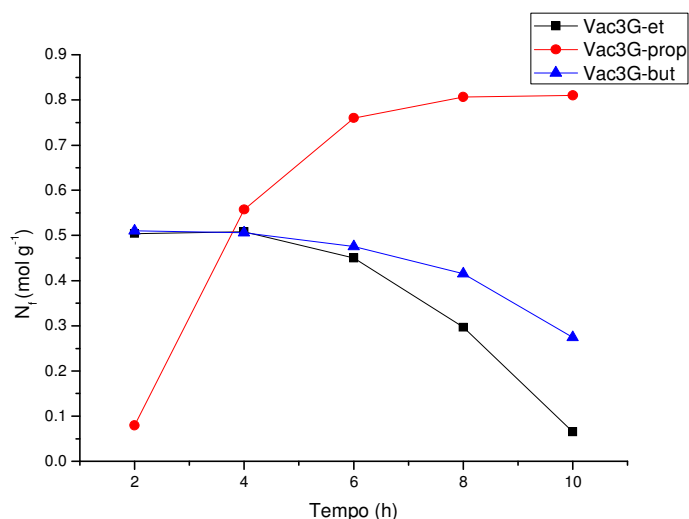


Figura 5.9: Isotermas de adsorção de cobre (II) em solução aquosa a 298K sobre os suportes modificados.

6. CONCLUSÃO

A vermiculita natural de Santa Luzia passou por tratamentos ácidos, obtendo assim, aluminosilicatos porosos lamelares com elevada área superficial. Em seguida, este suporte foi modificado organicamente pelo processo de silanização com o agente 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, GPTS, sofrendo reações subseqüentes com diaminas. As caracterizações feitas mostraram que as reações de funcionalização foram eficientes.

Observou-se um aumento de reatividade do suporte com a ativação ácida, com relação a reação com o agente sililante estudado, que se tornou gradativamente mais elevada. Pode-se notar ainda, que o sólido Vac3, mostrou um aumento na área e o menor tempo de reação com GPTS em 24 horas, sendo este usado como suporte para as demais reações.

A série de vermiculitas modificadas por diaminas mostraram uma diminuição do tempo de saturação com relação à vermiculita original nos ensaios adsortivos. Para os sólidos Vac3G-et e Vac3G-but, observa-se que após 2 horas (tempo de saturação), começa a ocorrer uma dessorção. Observa-se ainda que, para o sólido Vac3G-prop tem uma tendência maior de adsorção de metal

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W., Physical Chemistry of Surface, 5th Ed, Wiley, New York, **1990**.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAIS, A. C.; GUARINO, A. W. S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, 1145-1154, **2002**.
- AIROLDI, Claudio, A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica, *Química Nova*, 31: 144, **2008**.
- ALVES, Ana Paula de Melo, et al., Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, 87: 771, **2007**.
- ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering Report*, 28: 1, **2000**.
- BALEK , V., et al, Thermal Behaviour Of Ground Vermiculite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88: 819, **2007**.
- BERGAYA, F.; THENG, B.K.G. and LAGALY, G., Handbook of Clay Science, Edited by Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier, **2006**.
- BRINDELY, G. W.; BROWN, G.; Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, 1th ed., *Mineralogical Society*: London, **1980**.
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G., Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F. et al, *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd., **2006**. P. 19-86
- BHATTACHARYYA, Krishna G. and GUPTA, Susmita Sen, Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 136, 1, **2008**.
- BHATTACHARYYA, Krishna Gopal and GUPTA, Susmita Sen; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 140: 114, **2008**.
- CASAL, B., et al., Sepiolite-based materials for the photo- and thermalstabilization of pesticides. *Applied Clay Science*, 18, 245, **2001**.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S., Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30, 146, **2007**.

COOPER, C., JIANG, J.Q., OUKI, S., Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 546, **2002**.

CREMERS, A.E.J., MAES, A.P.A., PIEGNEUR, P.G.L., Process for the removal of met from solution. U.S. Patent 4,167,481, **1979**.

DEPAN, Dilip; KUMAR, Annamalai Pratheep; SINGH, Raj Pal, Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, *Acta Biomaterialia*, 5: 93, **2009**.

DEKANY, I.; TURI, L.; FONSECA, A.; NAGY, J.B.; The structure of acid treated sepiolites: small angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations, *Applied Clay Sci.*, 14, 41, **1999**.

FARRAH, H., PICKERING, W.F., The sorption of mercury species by clay minerals. *Water, Air and Soil Pollution*, 9: 23, **1978**.

FONSECA, Maria G. da, and AIROLDI, Claudio, New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties, *Materials Research Bulletin*, 36: 277, **2001**.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. J., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos, *Química Nova*, 5, 26, 700, **2003**.

FONSECA, M. G. et al, Synthesis of modified vermiculite by interaction with aromatic heterocyclic amines, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 1835, **2006**.

GAINI, L. El, et al, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al– CO₃-calcined layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 627, **2009**.

GOMES, C. F.; Argilas: O que são e para que servem?, *Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa*, **1986**.

GUERRA, et al, Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal, *Journal of Hazardous Materials*, 155: 230, **2008**.

GUIMARAES, Angela de Mello Ferreira, et al., Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, *Applied Clay Science*, 42: 410, **2009**.

GRIM, R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York.

HALMA, Matilde, et al, Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243, 44, **2006**.

HELLER-KALLAI, L., Thermally modified clay minerals. In: BERGAYA, F. et al. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd., P. 289-308, **2006**.

HENDRICKS, S. B and JEFFERSON, M. E., Crystal structures of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites. *Am. Miner.* 23: 851, **1938**.

INSKEEP, W.P., BAHAM, J., Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Namontmorillonite at low surface coverage. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 660, **1983**.

JACKSON, T.A., The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin, p. 93–205, **1998**.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações, *Química Nova*, v. 28, n., 281-288, **2005**.

KOOLI, F. et al, Effect of pillared clays on the hydroisomerization of n-heptane, *Catal. Today*, 131, 244, **2008**.

KOSUGE, K., SHIMADA, K., TSUNASHIMA, A., Micropore formation by acid treatment of antigorite, *Chem. Mater.*, 42, 717, **1995**.

KOYUNCU, Hulya et al., Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites, *Journal of Hazardous Materials*, 141: 128, **2007**.

LAZAREVIĆ, Slavica et al., Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science*, 37: 47, **2007**.

LEE, J.J., CHOI, J., PARK, J.W., Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organo-bentonite. *Chemosphere*, 49: 1309, **2002**.

LUHMER, M.; D'ESPINOSE, J. B.; HOMMEL, H. ; LEGRAND, A. P., Magnetic Resonance Imaging, 14: 911, **1996**.

MADEJOVÁ, J.; BUJDAK, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrosc. Acta A*, 54, 1397, **1998**.

MAQUEDA, C. et al, Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 1220, **2008**.

MAQUEDA, C. et al, Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68: 1220, **2007**.

MARCINIEC, Bogdan, et al., Silylation of silanols with vinylsilanes catalyzed by a ruthenium complex, *Tetrahedron Letters*, 49: 1310, **2008**.

MCBRIDE, M.B., Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer, Dordrecht, p. 149–175, **1991**.

MOORE, D. M.; REYNOLDS n Jr, R. C.; X- Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2a edition. Oxford-New York: Oxford University Press, **1997**.

NAKAMOTO, K; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4 th ed.; *John Wiley and Sons*, New York, **1986**.

NEUMANN, M. G.; et. al.; Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa, *Química Nova*.23: 818, **2000**.

NEWMAN, A.C.D. Chemistry of Clays and Clays Minerals, Longman Scientific Technical, London, **1987**.

OKADA, K.,SHIMAI, A.,TAKEI, T.,HAYASHI, S.,YASUMORI, A., MACKENZIE, J.D., Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 21, 289, **1998**.

OKADA, Kiyoshi et al., Preparation of porous silica from chlorite by selective acid leaching, *Applied Clay Science*, 30: 116, **2005**.

OKADA, Kiyoshi; et al, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262: 179, **2003**.

PAIVA, Lucilene Betega de, MORALES, Ana Rita, DIAZ, Francisco R. Valenzuela Organoclays: Properties, preparation and applications, *Applied Clay Science*, 42: 8, **2008**.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Progres. in Mater. Sci.*, 50, 962, **2005**.

ROULIA, Maria and VASSILIADIS, Alexandros A.; Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite Microporous and Mesoporous Materials, 116: 732, **2008**.

RUIZ-HITZKY, E., Functionalizing inorganic solids: towards organo-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio-inspired systems. *The Chemical Records*, 3, 88, **2003**.

RUIZ-HITZKY, E., Organic-inorganic materials: from intercalations to devices. In: Gomez-Romero, P., Sanchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Chapter 2. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 15–49, **2004**.

WALKER G. F., The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Miner.* 4, 101, **1956**.

WU, J., LAIRD, D.A., THOMPSON, M.L., Sorption and desorption of copper on soil clay components. *Journal of Environmental Quality*, 28, 334, **1999**.

SANTOS, P. S., *Ciência e tecnologia de argilas*. 5. ed. São Paulo: Edgar Blucher, **1992**.

SANZ, J. and SERRATOSA, J. M., ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS-NMR Phyllosilicates, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4790, **1984**

SCHEIDEGGER, A.M., SPARKS, D.L., A critical assessment of sorption– desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, 161: 813, **1996**.

SHAO, K., Self-assembly of polymer and molybdenum oxide into lamellar hybrid materials, *J. Colloid Interface Sci.*, 230, 445, **2008**.

SILVERTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRILL, T. C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons Inc., 2a ed., New York, **1990**.

SINHA RAY, S., OKAMOTO, M., Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539, **2003**.

SOUZA, P. S.; Tecnologia das Argilas, Ed. da USP/Edgard Bluecher Ltda: Sao Paulo, **1975**.

STOCKMEYER, M., KRUSE, K., Adsorption of zinc and nickel ions and phenol and diethylketone by bentonites of different organophilicities. *Clay Minerals*, 26, 431, **1991**.

STYLIANOU, M. A. et al, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination*, 215, 133, **2007**.

TEMUJIN, J; OKADA, K.; OKADA, K. J.D., Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Applied Clay Science*, 22, 187, **2003**.

TILLER, K.G., Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Naidu, R., Kookana, R.S., Oliver, D.P., Rogers, S., McLaughlin, M.J. (Eds.), *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Kluwer, Dordrecht, p. 1–27, **1996**.

VENGRIS, T.; BINKIENE, R.; SVEIKAUSKAITE, A.. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Applied Clay Science*, 18, 183, **2001**.

YONG, R.N., WARKENTIN, B.P., PHADUNGCHWIT, Y., GALVEZ, R., Buffer capacity and lead retention in some clay minerals. *Water, Air and Soil Pollution*, 53, 53, **1990**.

YUE, Qin-Yan, et al., Formation and characteristics of cationic polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes, *Applied Clay Science*, 35: 268, **2007**.

ZANG, Yangling, et al; Synthesis, characterization and thermal stability of different polystyryl quaternary ammonium surfactants and their montmorillonite complexes, *Thermochimica Acta*, 474, 1, **2008**.

ZHU, Lizhong, et al., Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite based inorgano–organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 191, **2007**.