



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Vermiculitas quimicamente modificadas com
grupos orgânicos contendo cloro e
nitrogênio como adsorventes para cátions
de cobre (II) em solução aquosa.**

Saloana Santina Gomes Santos

João Pessoa - PB – Brasil

Novembro/2012



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa.

SALOANA SANTINA GOMES SANTOS*

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

Orientadora: Prof^aDr^a Maria Gardênnia da Fonseca
***Bolsista (CAPES)**

João Pessoa - PB – Brasil

Novembro/2012

S237v Santos, Saloana Santana Gomes.

Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa / Saloana Santana Gomes Santos.- João Pessoa, 2012.

87f.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Vermiculita. 3. Argilominerais. 4. Sólidos híbridos. 5. Adsorção.

“Vermiculitas Quimicamente Modificadas com Grupos Orgânicos contendo Cloro e Nitrogênio como adsorventes para Cátions de Cobre(II) de Solução Aquosa”.

Dissertação de Mestrado de Saloana Santina Gomes Santos aprovada pela banca examinadora em 05 de novembro de 2012:



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves
Examinadora



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora

"Não há transição que não implique um ponto de partida, um processo e um ponto de chegada. Todo amanhã se cria num ontem, através de um hoje. De modo que o nosso futuro baseia-se no passado e se corporifica no presente. Temos de saber o que fomos e o que somos, para sabermos o que seremos."

Paulo Freire

Dedico este trabalho a Deus e a minha família, pela compreensão e apoio durante esta jornada, estando ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, aquele a quem devo a honra desta vitória e o milagre da minha vida;
- À Prof^aDr^a Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação desde a iniciação científica, por sua amizade, paciência e incentivo. Agradeço pela grande oportunidade cedida para realização desse trabalho;
- A toda minha família em especial a Ana Maria Gomes Santos, José Jacinto Silva Santos e Suelene Helena Gomes Santos;
- A professora Luíza Arakaki pelos ensinamentos e até mesmo pelas críticas, as quais me fizeram crescer ainda mais;
- Aos meus irmãos (ãs) escolhidos por Deus, Michelle Menezes de Oliveira, Sandra Ana Olimpio, Rayza de Freitas, Marcos Wanderson e Rômulo Leal. Pessoas insubstituíveis na minha vida a quem sempre serei grata pelo apoio e momentos compartilhados.
- A Ramon Kenned pela amizade e pelo encaminhamento de minhas amostras para análises;
- Aos amigos Iran Ferreira, Líbia Nayane pela contribuição em análises realizadas em laboratório;
- Aos amigos do LCCQS: Ane, André, Haryanne, Edson, Ellen, Evandro, Fernanda, Francisco, Graycyelle, Handerson, Helenise, Hundenberg, Katharine, Kaline, Mirella, Márcia, Verinha, Ulisses, Geórgia, Israel e Dariston;
- Ao programa de pós-Graduação em Química da UFPB, pela oportunidade e apoio;
- À todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos transmitidos;
- Ao funcionário Marcos pequeno;
- À equipe Girassol;
- Aos laboratórios LACOM, LATEMAT e o IQ-UNICAMP pela realização das análises;
- À CAPES pelo incentivo financeiro concedido.

RESUMO

Título: Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa.

Autor: Saloana Santana Gomes Santos

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

Um grupo de materiais que despertam interesse para a produção de sólidos multifuncionais são os filossilicatos naturais que através de reações de modificação interlamelar ou na superfície resultam em materiais híbridos com propriedades melhoradas. Neste trabalho utilizou-se o filossilicato natural, vermiculita (V), como suporte após lixiviação ácida em HNO_3 nas concentrações de 0,3; 0,5 e 0,8 mol dm^{-3} para a síntese de híbridos inorgânico-orgânicos por reações de silanização com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano (Cl), reagindo subsequente com a molécula do imidazol (Im). Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar de C, H, N e Cl, medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, termogravimetria, RMN no estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al e microscopia eletrônica de varredura. Nas reações com os sólidos ativados, a quantidade máxima do silano ancorado foi 1,57; 2,42 e 2,30 mmol g^{-1} para V0,3-Cl, V0,5-Cl e V0,8-Cl, respectivamente. O sólido V0,8-Cl-Im foi o que apresentou o maior número de moléculas ancoradas do grupo imidazol mostrando 1,38 mmol g^{-1} de nitrogênio. Os sólidos modificados foram aplicados na adsorção de íons Cu^{2+} em solução aquosa, em que as retenções máximas foram de 2,28; 1,99 e 2,38 mmol/g para os sólidos V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im, respectivamente. Os processos adsorptivos seguiram a cinética de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Langmuir.

Palavras-chaves: Vermiculita, argilominerais, sólidos híbridos, adsorção.

ABSTRACT

Title: Chemically modified vermiculites with organic groups containing chlorine and nitrogen as adsorbents for copper (II) cations from aqueous solution.

Author: Saloana Santana Gomes Santos

Supervisor: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

A group of interesting materials for the production of multifunctional solids are the natural phyllosilicates which can be modified through reactions in their interlayer region or surface, resulting in hybrid materials with improved properties. In this work, vermiculite (V), a natural phyllosilicate, was used as support after acid lixiviation in HNO₃ in the concentrations of 0.3; 0.5 and 0.8 mol dm⁻³ for the synthesis of inorganic-organic hybrids by silylation reaction with the silylant agent 3-chloropropyltrimethoxysilane (Cl), reacting subsequently with imidazole molecule (Im). The solids were characterized by X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, C, H, N and Cl elemental analysis, nitrogen adsorption/desorption measurements, thermogravimetry, ²⁹Si and ²⁷Al solid state NMR and scanning electronic microscopy. For reaction in the lixiviated solids, the maximum quantity of anchored silane was 1.57, 2.42 and 2.30 mmol/g for V0,3-Cl, V0,5-Cl and V0,8-Cl, respectively. The solid V0,8-Cl-Im showed the highest number of anchored molecules of imidazole group resulting in 1.38 mmol/g of nitrogen. The modified solids were applied for the copper adsorption from aqueous solution, where the maximum retentions were 2.28, 1.99 and 2.38 mmol/g for V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im and V0,8-Cl-Im, respectively. The adsorptive processes were described by pseudo second order kinetic and the equilibrium data fitted to the Langmuir model.

Keywords: vermiculite, clay minerals, solid hybrid, adsorption.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	2
1.1 Objetivos	3
1.2 Revisão bibliográfica	4
1.2.1 Silicatos	4
1.2.2.1 Vermiculita	8
1.2.2 Reação de modificação em argilominerais	10
1.2.2.1 Modificação através de tratamento ácido	10
1.2.2.2 Argilominerais modificados com agentes orgânicos	12
1.2.3 Argilominerais como adsorventes para cátions metálicos	15
2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	20
2.1 Síntese do material híbrido	20
2.1.1 Purificação da vermiculita	20
2.1.1.1 Eliminação da matéria orgânica	20
2.1.1.2 Obtenção da vermiculita monoiônica	21
2.1.2 Ativação ácida da vermiculita	21
2.1.3 Síntese dos híbridos inorgânico-orgânicos derivados da vermiculita sódica e lixiviadas	23
2.1.3.1 Reação com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano	23
2.1.3.2 Imobilização do imidazol nos suportes clorados	25
2.2 Caracterizações	26
2.2.1 Análise química	26
2.2.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro	26
2.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	26
2.2.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido	26
2.2.5 Análise termogravimétrica	27
2.2.6 Difração de raio-X	27
2.2.7 Caracterização textural	27
2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura	28

2.3 Adsorção dos íons de Cu^{2+} em solução aquosa.....	28
2.3.1 Isoterma de tempo.....	28
2.3.2 Potencial zeta dos sólidos clorados.....	29
2.3.3 Isoterma de pH.....	29
2.3.4 Isoterma de concentração.....	30
2.3.5 Aplicação de modelos cinéticos e de equilíbrio.....	31
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.1 Caracterização da vermiculita e dos sólidos ativados.....	36
3.1.1 Difractometria de raios - X.....	36
3.1.2 Composição Química.....	37
3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	39
3.1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido para os núcleos de ^{29}Si e ^{27}Al	41
3.1.5 Caracterização textural.....	44
3.1.6 Análise termogravimétrica.....	46
3.1.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	48
3.2 Sólidos ativados modificados com agente sililante.....	49
3.2.1 Análise elementar.....	49
3.2.2 Difractometria de raio-X.....	50
3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	51
3.2.4 Análise termogravimétrica.....	53
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	54
3.3 Sólidos silanizados modificados com imidazol	55
3.3.1 Análise elementar.....	55
3.3.2 Difractometria de raio-X.....	57
3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	59
3.3.4 Análise termogravimétrica.....	61
3.4 Ensaios de adsorção nos sólidos modificados.....	62
3.4.1 Efeito do tempo.....	63

3.4.2 Avaliação do efeito do pH.....	67
3.2.3 Efeito da concentração.....	70
4.0 CONCLUSÕES.....	75
5.0 REFERÊNCIAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Modelo esquemático da estrutura da (a) folha tetraédrica e (b) folha octaédrica (BRIGATTI et al, 2006).....	5
Figura 1.2 Estrutura dos filossilicatos do tipo: a) 1:1 e b) 2:1 figura adaptada de AGUIAR E NOVAES, 2002.....	6
Figura 1.3 Estrutura da vermiculita mostrando arranjo do tipo 2:1 figura adaptada de CARASTAN, 2007.....	9
Figura 1.4 Esquema genérico da funcionalização de um sólido hidroxilado (FONSECA e AIROLDI, 2003).....	13
Figura 1.5 Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada A) heterogênea e B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional da cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico (FONSECA e AIROLDI, 2003).....	14
Figura 1.6 Complexação de íons na superfície de um sólido (BERGAYA, 2006).....	17
Figura 2.1 Resumo do método utilizado na obtenção das matrizes inorgânicas.....	22
Figura 2.2 Esquema da aparelhagem utilizada na obtenção das matrizes inorgânicas.....	22
Figura 2.3 Esquema da reação de modificação das matrizes inorgânicas com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.....	24
Figura 2.4 Aparelhagem utilizada na obtenção das matrizes inorgânicas com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.....	24
Figura 2.5 Método utilizado na reação de modificação dos suportes clorados com o imidazol.....	25
Figura 2.6. Método utilizado na obtenção das isotermas de pH nos sólidos modificados.....	30
Figura 2.7 Método utilizado na obtenção das isotermas de concentração nos sólidos modificados.....	31

Figura 3.1 Difrátogramas de raios-X dos sólidos V0 (a), V0,3 (b), V0,5 (c) e V0,8 (d).....	38
Figura 3.2 Espectros na região do infravermelho para a vermiculita sódica (a) e para a série de sólidos ativados (b) V 0,3,(c) V 0,5 e (d)V 0,8.....	40
Figura 3.3 Espectros de RMN de ^{29}Si de a) V ₀ , b) V0,3, c) V0,5 e d) V 0,8.....	42
Figura 3.4 Espectros de RMN de ^{27}Al da vermiculita sódica (a) e dos sólidos lixiviados V0,3 (b), V0,5 (c) e V0,8 (d).....	43
Figura 3.5 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para os sólidos V0,3 e V0,5.....	44
Figura 3.6 Curvas de distribuição do tamanho de poros para os sólidos lixiviados.....	45
Figura 3.7 Curvas termogravimétricas e suas derivadas da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados.....	46
Figura 3.8 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vermiculita sódica (a) e dos sólidos lixiviados V0,3 (b), V0,5 (c) e V0,8 (d). A barra representa 100 μm	48
Figura 3.9 Difrátogramas de raios-X da vermiculita sódica e dos sólidos modificados.....	50
Figura 3.10 Espectros de absorção na região do infravermelho da vermiculita sódica e dos sólidos modificados por lixiviação e silanização.	52
Figura 3.11 Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os sólidos precursores e modificados.....	53
Figura 3.12 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vermiculita sódica (a) e dos sólidos lixiviados V0,3-Cl (b), V0,5-Cl (c), V0,8-Cl (d). As barras representam 100 e 1 μm	55
Figura 3.13 Esquema da reação dos sólidos modificados com o imidazol.	56
Figura 3.14 Difrátogramas de raios-X dos sólidos (a) V0,3, (b) V0,3-Cl e (c) V0,3-Cl-Im.....	57
Figura 3.15 Difrátogramas de raios-X dos sólidos (a) V0,5, (b) V0,5-Cl	

e (c) V0,5-Cl-Im.....	58
Figura 3.16 Difractogramas de raios-X dos sólidos (a) V0,8, (b) V0,8-Cl e (c) V0,8-Cl-Im.....	58
Figura 3.17 Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos (a) V0,3, (b) V0,3-Cl e (c) V0,3-Cl-Im.....	59
Figura 3.18 Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos (a) V0,5, (b) V0,5-Cl e (c) V0,5-Cl-Im.....	60
Figura 3.19 Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos (a) V0,8, (b) V0,8-Cl e (c) V0,8-Cl-Im.....	60
Figura 3.20 Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os sólidos precursores e modificados com o imidazol.....	61
Figura 3.21 Isotermas de tempo para o íon Cu^{2+} em solução aquosa a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ para os sólidos modificados a 298 K.....	63
Figura 3.22 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os processos de adsorção do íon Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K nos sólidos modificados.....	64
Figura 3.23 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os processos de adsorção do íon Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K nos sólidos modificados.....	65
Figura 3.24 Modelo cinético de difusão intrapartícula para os processos de adsorção do íon Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ a 298 K nos sólidos modificados.....	66
Figura 3.25 Curvas do potencial zeta para os sólidos modificados.....	68
Figura 3.26 Efeito do pH na adsorção dos íons Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K nos sólidos modificados.....	69
Figura 3.27 Isotermas de concentração dos íons Cu^{2+} na faixa $0,001$ a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ para os sólidos modificados a 298 K e em pH 6,0.....	71
Figura 3.28 Isotermas linearizadas segundo o modelo de Langmuir para os íons de Cu^{2+} na faixa de $0,001$ a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ a 298 K em pH igual a 6,0 nos sólidos modificados.....	72
Figura 3.29 Isotermas linearizadas segundo o modelo de Freundlich	

para os íons de Cu^{2+} na faixa de 0,001 a 0,01 mol/dm ³ a 298 K em pH igual a 6,0 nos sólidos modificados.....	72
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4	4
Tabela 3.1 Composição química da vermiculita.....	38
Tabela 3.2 Composição química da vermiculita natural e dos sólidos lixiviados.....	38
Tabela 3.3 Dados de área superficial específica (S_{BET}), volume total de poro (V_{tot}), volume de microporos (V_{mic}) e diâmetro médio dos poros (d_p).....	45
Tabela 3.4 Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura dos sólidos V0, V0,3, V0,5 e V0,8.....	47
Tabela 3.5 Análise de cloro em percentagem e em quantidade de moléculas ancoradas (Q_N) para os materiais modificados.....	49
Tabela 3.6 Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura para os sólidos V0-Cl, V0,3-Cl, V 0,5-Cl e V 0,8-Cl.....	54
Tabela 3.7 Análise elementar em percentual de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), quantidade de cada elemento ancorada e a relação molar C/N experimental (teórica) para os sólidos modificados.....	56
Tabela 3.8 Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura para os sólidos V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im.....	62
Tabela 3.9 Dados cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de Cu^{2+} em solução aquosa a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ a 298 K para os sólidos modificados.....	67
Tabela 3.10 Espécies de Cu (II) em valores de pH variados a 298 K*.....	69
Tabela 3.11 Parâmetros de equilíbrio derivados do ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção dos íons de	

Cu ²⁺ na faixa de 0,001 a 0,01 a mol/dm ³ a 298 K em pH igual a 6,0 nos sólidos modificados.....	73
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

V_0	Vermiculita sódica
$V_{0,3}$	Vermiculita lixiviada com HNO_3 0,3 mol/dm ³
$V_{0,5}$	Vermiculita lixiviada com HNO_3 0,5 mol/dm ³
$V_{0,8}$	Vermiculita lixiviada com HNO_3 0,8 mol/dm ³
$V_0\text{-Cl}$	Vermiculita sódica modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano
$V_{0,3}\text{-Cl}$	Vermiculita lixiviada (HNO_3 0,3 mol/dm ³) modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano.
$V_{0,5}\text{-Cl}$	Vermiculita lixiviada (HNO_3 0,5 mol/dm ³) modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano.
$V_{0,8}\text{-Cl}$	Vermiculita lixiviada (HNO_3 0,8 mol/dm ³) modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano.
$V_{0,3}\text{-Cl-Im}$	Vermiculita lixiviada (HNO_3 0,3 mol/dm ³) modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano e com o imidazol.
$V_{0,5}\text{-Cl-Im}$	Vermiculita lixiviada (HNO_3 0,5 mol/dm ³) modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano e com o imidazol.
$V_{0,8}\text{-Cl-Im}$	Vermiculita lixiviada (HNO_3 0,8 mol/dm ³) modificada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano e com o imidazol.
S_{BET}	Área superficial específica
d	Distância interlamelar
RMN ^{29}Si	Ressonância magnética nuclear no estado sólido de silício 29
RMN ^{27}Al	Ressonância magnética nuclear no estado sólido de alumínio 27
pcz	Determinação do potencial zeta
q_t	Quantidades adsorvidas por unidade de massa em um determinado instante
q_e	Quantidades adsorvidas por unidade de massa no equilíbrio
q	quantidades adsorvidas por unidade de massa calculado
k_1	Coeficiente de velocidade de pseudo-primeira ordem

k_2	Coeficiente de velocidade de pseudo-segunda ordem
k_i	Coeficiente de difusão intrapartícula
C_e	Concentração no equilíbrio
q_e	Quantidade no equilíbrio
ΔC	Variação na concentração do soluto antes (C_i) e após a adsorção (C_f)
N_f	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama
N_i	Quantidade de cátions inicial por grama
N_s	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama da Equação de Langmuir
k_L	Constante de Langmuir
k_F	Constante de Freundlich
n	Constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção

Capítulo 1

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

A obtenção de sólidos funcionais desperta interesse para o desenvolvimento de novos materiais com desempenho e propriedades superiores as encontradas em materiais convencionais (JOSÉ e PRADO, 2005; GÓRMEZ-ROMERO e SANCHEZ, 2004). Uma classe de materiais que atende a estes anseios são os chamados materiais híbridos, que associam, em uma mesma matriz, componentes inorgânicos e orgânicos, formando novos materiais conhecidos como híbridos inorgânico-orgânicos resultando em compostos multifuncionais com uma larga faixa de aplicações.

As características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação dos diferentes componentes tem levado à formação desses híbridos que associam a estabilidade mecânica, térmica e química do substrato inorgânico com a reatividade da molécula orgânica imobilizada. Nesse contexto, os argilominerais são materiais com potencialidade para a modificação química e a obtenção de compostos multifuncionais sendo obtidos através da modificação na superfície ou da região interlamelar dos argilominerais.

Existem diferentes métodos para a obtenção dos materiais híbridos inorgânico-orgânicos, tais como o processo sol-gel em que a fase inorgânica é formada contendo simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura (KIM, 2006). Outro método de obtenção é a reação de silanização que permite o ancoramento covalente de diferentes grupos funcionais em superfícies de sólidos inorgânicos.

Desta forma o presente trabalho mostra um novo estudo utilizando condições brandas de reação para a ativação da vermiculita, produzindo um suporte para reações de modificação com o grupo imidazol, a fim de obter sólidos com potencialidades para a retenção de íon divalente de cobre em solução aquosa.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral investigar a influência da ativação ácida da vermiculita na síntese de híbridos inorgânico-orgânicos por reações de silanização da vermiculita com agente sililante, sendo submetido a reações subseqüentes com a molécula do imidazol e aplicando os híbridos obtidos na adsorção de íons metálicos em solução.

Nesse sentido os objetivos específicos desse trabalho são:

- 1) Obter matrizes inorgânicas mediante a ativação da vermiculita, através de tratamento ácido com ácido nítrico em concentrações variadas.
- 2) Sintetizar matrizes de vermiculita ativadas modificadas organicamente mediante reações com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano.
- 3) Obter materiais híbridos de vermiculita derivado do cloropropil com a molécula do imidazol.
- 4) Caracterizar os sólidos pelas técnicas de análise química, análise elementar de C,H,N e Cl, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética no estado sólido dos núcleos de ^{29}Si e ^{27}Al , análise termogravimétrica, difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura e medidas de área superficial.
- 5) Obter as isotermas de adsorção do íon Cu^{2+} em solução aquosa nos sólidos modificados, em que a influência do tempo, pH e concentração foram estudadas.
- 6) Correlacionar as isotermas obtidas experimentalmente com modelos teóricos e de equilíbrio.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 Silicatos

As estruturas dos silicatos são baseadas em unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ onde o silício está tetraedricamente coordenado a quatro átomos de oxigênio. Com isso, os tetraedros são representados por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que, dependendo do tipo de polimerização envolvida, podem originar diferentes grupos de compostos (BOULET, 2006). 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. Conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como é demonstrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 .

Classe	Arranjo dos Tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Dentre as diversas classes, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm basicamente, alumínio, magnésio e ferro hidratados, tendo estruturas cristalinas em camadas, ou seja, folhas de tetraedros SiO_4 ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Neste

arranjo, a camada tetraédrica é constituída por hexágonos formados de seis tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres apontando no mesmo sentido. Nas folhas octaédricas um cátion como o Al(III) ou Mg(II) está cercado por seis átomos de oxigênio ou hidroxilas que estão ligadas covalentemente (CARRADO, 2004), conforme é demonstrado na Figura 1.1.

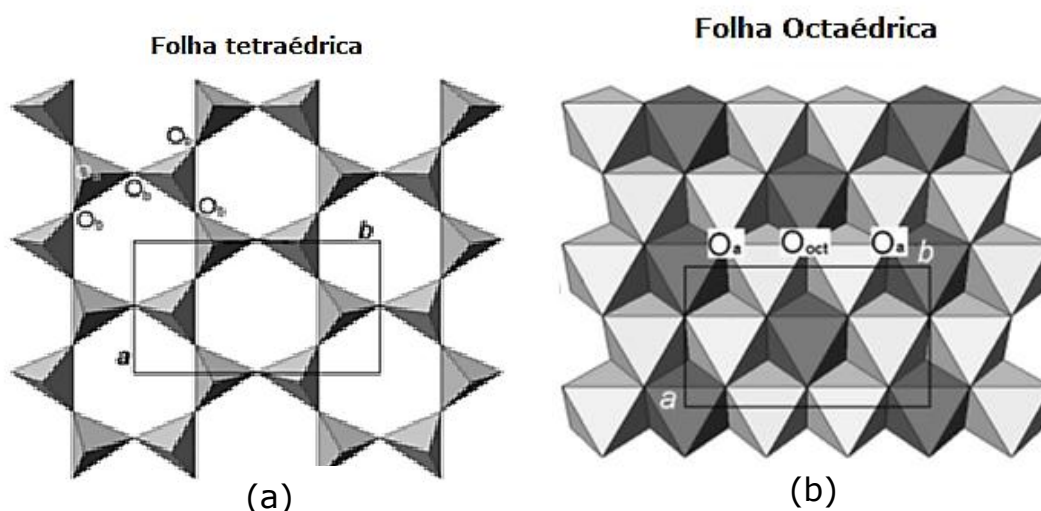


Figura 1.1 Modelo esquemático da estrutura da (a) folha tetraédrica e (b) folha octaédrica (BRIGATTI et al, 2006).

Cada uma dessas camadas poderá unir-se a outra, como por exemplo, unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando em sentido oposto, em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1. Outro arranjo poderá ser obtido pela união de duas camadas tetraédricas em sanduíche com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1 conforme mostra a Figura 1.2 (CARRADO, 2004).

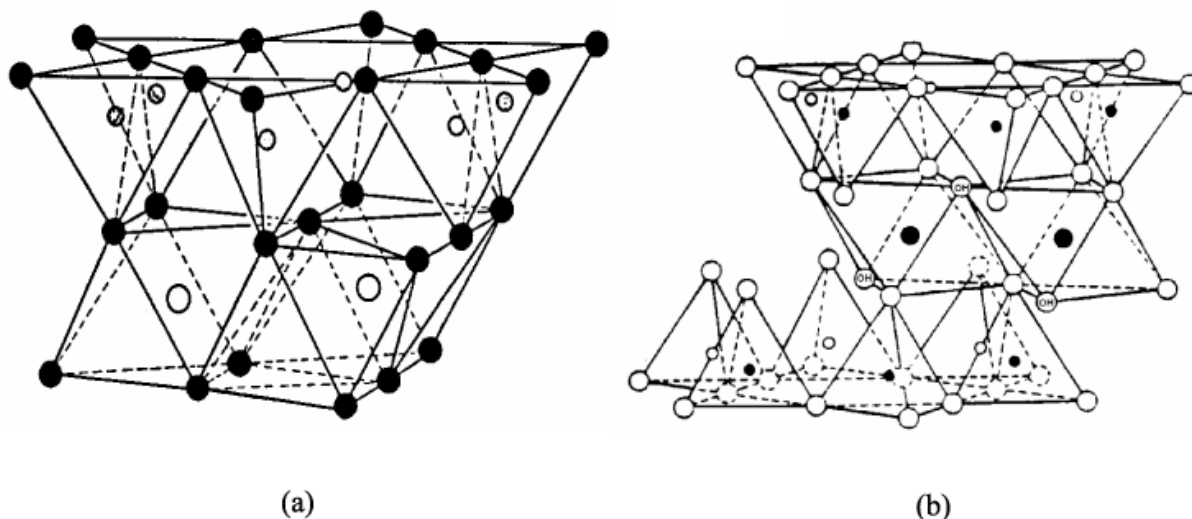


Figura 1.2 Estrutura dos filossilicatos do tipo: a) 1:1 e b) 2:1 figura adaptada de AGUIAR E NOVAES, 2002.

O plano comum de junção entre as camadas tetraédricas e octaédricas consiste de oxigênios axiais e grupos OH não compartilhados. Porém, em algumas espécies o íon fluoreto pode substituir o grupo OH. Nos filossilicatos, a maior parte possui hidroxilas e as peculiaridades estruturais associadas com esse íon são de enorme importância para a determinação de suas propriedades. Os cátions octaédricos mais comumente encontrados nestes tipos de compostos são Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , mas outros cátions como Li^+ , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} também podem ocorrer em algumas espécies (CARRADO, 2004).

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas são unidas em uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou com carga negativa. A neutralidade elétrica existe se (i) a folha octaédrica contém cátions trivalentes em dois sítios octaédricos (geralmente Al^{3+} e Fe^{3+}), com uma vacância ($\square$) no terceiro octaedro, (ii) cátions bivalentes (geralmente Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) ocupar todos os sítios octaédricos, e (iii) a folha tetraédrica contém apenas Si^{4+} em todos os tetraedros. Uma camada de carga negativa surge a partir de (i) substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em sítios tetraédricos, (ii) a substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions

de menor carga em sítios octaédricos e (iii) a presença de vacâncias. Esta variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes de filossilicatos do tipo 2:1, porque induz à ocupação do espaço interlamelar por cátions trocáveis (BRIGATTI et al, 2006).

A ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede faz com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Assim, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo van der Waals.

Muitas das propriedades químicas e físicas da superfície de filossilicatos 2:1 são influenciadas pela extensão e localização destas substituições isomórficas na estrutura do argilomineral. Quando a substituição ocorre na folha octaédrica, a carga negativa é mais deslocada e o caráter básico (base de Lewis) da superfície do siloxano é reforçado. A carga negativa resultante da substituição isomórfica é equilibrada pela presença de cátions trocáveis em que os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ são os mais comuns (BRIGATTI, 2006).

As propriedades da superfície dos argilominerais dependem de muitos fatores incluindo a composição química, a natureza dos átomos da superfície (principalmente oxigênio e hidrogênio), o tipo de sítio, carga das camadas e do tipo de cátion trocável.

Os filossilicatos estão, portanto, classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em seis grupos.

I. O grupo da caulinita e da serpentina: são filossilicatos em que a relação T: M é 1: 1 e a carga lamelar é zero.

II. O grupo das micas: representados por filossilicatos em que a relação T: M é 2:1 e a carga lamelar é ≤ 2 .

III. O grupo da vermiculita: filossilicatos em que a relação T: M é 2:1 e a carga da camada varia de 1,2 a 1,8. Exemplo de uma fórmula

ideal da vermiculita trioctaédrico $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6[(\text{Si}>\text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$.

IV. O grupo das esmectitas: fortemente expansíveis, filossilicatos de três folhas em que a relação de T: M é 2:1 e a carga das três folhas varia de 0,5 a 1,2.

V. A pirofilita e o grupo do talco: representam filossilicatos não expansíveis, em que a relação T: M é de 2:1 e a carga da lamela é zero. Um subgrupo é representado pela pirofilita $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$, e outro subgrupo pelo talco $\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$.

VI. A atapulgita e sepiolita pertencem ao grupo dos silicatos fibrosos. As fórmulas são, respectivamente, $\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4.4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_8[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4.n\text{H}_2\text{O}$.

Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar.

1.2.1.1 Vermiculita

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de magnésio, ferro e alumínio pertencente à classe dos filossilicatos com estrutura lamelar geralmente trioctaédrica do tipo 2:1. Possui deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Fe^{2+} (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados de Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} e Mg^{2+} que são facilmente trocáveis. Além desses íons grandes quantidades de moléculas de água podem estar entre as lamelas (TEIXEIRA-NETO, 2009).

A célula unitária da vermiculita é constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio,

estas folhas são unidas por ligações covalentes, tornando-a estável. A fórmula química da vermiculita é geralmente $(\text{Al},\text{Si})_4(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Ca},\text{K})_{0,3-0,45}$ onde Ca^{2+} e K^+ são os cátions interlamelares trocáveis. A Figura 1.3 mostra a estrutura da vermiculita.

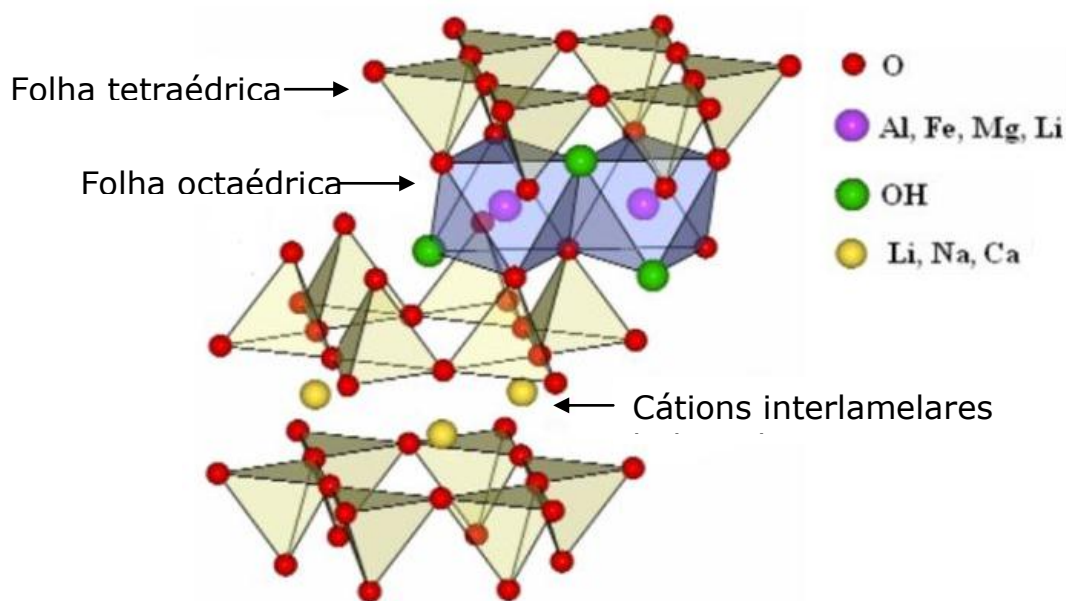


Figura 1.3 Estrutura da vermiculita mostrando arranjo do tipo 2:1, figura adaptada de CARASTAN, 2007.

Alguns argilominerais como é o caso da vermiculita, exibem uma alta capacidade de troca de cátions, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes na interface sólido/líquido podendo ser orgânicos ou inorgânicos, sem que isso modifique a estrutura cristalina dos argilominerais (CARRADO, 2004). A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante dos argilominerais, pois pela troca de cátions pode-se modificá-los quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas.

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 vermiculita, por apresentar as propriedades descritas acima, é utilizada em reações de modificação através de diversos tratamentos químicos e físicos, sendo usada para diferentes aplicabilidades como, por exemplo, reações na superfície e no espaço interlamelar.

1.2.2 Reação de modificação em argilominerais

A modificação em argilominerais desperta interesse no campo da química, já que estes sólidos podem formar materiais híbridos com propriedades químicas e físicas superiores aos sólidos precursores. Estas modificações podem ser oriundas de um tratamento ácido, tratamento térmico, pilarização, silanização, adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas (RODRIGUES et al, 2006, ZHAO 2010).

As características dos argilominerais como: constituição química, capacidade de troca iônica, estrutura lamelar, carga das lamelas, dentre outras, afetam o tipo de interação entre os grupos orgânicos e a superfície externa, bem como, a região interlamelar da estrutura dos argilominerais. Estas interações envolvem diferentes energias e mecanismos de ligação, resultando em materiais inorgânico-orgânicos de estabilidade variável.

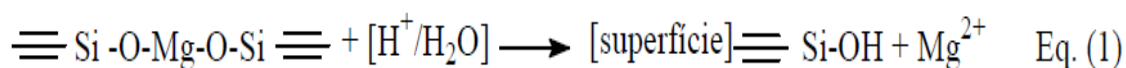
1.2.2.1 Modificação através de tratamento ácido

Um dos métodos utilizados para modificação química dos sólidos é a ativação ácida que tem sido amplamente estudada como um tratamento químico para a melhoria da superfície e das propriedades catalíticas de argilominerais. O tratamento ácido é um método simples, eficaz e de baixo custo para a obtenção de sílicas com área superficial superior ao sólido precursor e foi aplicado à vermiculita por PEREZ-RODRIGUEZ et al (2011) e STEUDEL et AL (2009). Este método envolve a lixiviação dos sólidos com ácidos inorgânicos de natureza forte. Geralmente é usado HCl

ou H_2SO_4 , causando desagregação das partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução das camadas externas, alterando deste modo a composição química e a estrutura cristalina do argilomineral (PANDA et al, 2010). As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pela ativação ácida, uma vez que o tratamento ácido promove a dissolução dos metais e gera materiais com maiores áreas superficiais, acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica (OKADA et al, 2006).

O tratamento ácido causa a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H_3O^+ e faz com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas tetraédricas e octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 . Deste modo, o grau de substituições de Si^{4+} nas folhas tetraédricas por Al^{3+} no material de partida dos argilominerais é importante para a geração da acidez nas argilas ativadas. Os argilominerais do tipo 2:1 têm variados graus de substituições de Si^{4+} por Al^{3+} constituindo uma classe interessante de materiais de partida. Com o tratamento ácido quase todos os componentes são lixiviados completamente com exceção do SiO_2 , os espaços formados a partir da lixiviação destes componentes formam poros produzindo materiais com elevada área superficial (OKADA et al, 2006).

Um estudo foi realizado com a crisotila e sepiolita em que a extração dos cátions octaédricos como os íons de Mg^{2+} através de ataque ácido, obtem-se uma sílica que contém novos grupos silanóis que reagiram com o organosilano produzido por hidrólise do cloro- ou alcoxiorganosilanos como mostrado na Equação (1) (ALVES, 2009).



A escolha da concentração do ácido, da temperatura e do tempo de reação é realizada de acordo com a aplicação do material, para que as propriedades do sólido sejam ajustadas.

Os primeiros estudos utilizando a vermiculita ativada pelo tratamento ácido foram desenvolvidos por Suquet (1989). É reportado na literatura alguns trabalhos utilizando o HCl, H₂SO₄ e HNO₃ para ativar a vermiculita. Um estudo utiliza HCl nas concentrações 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,7 e 1,0 mol/L na vermiculita e na montmorillonita, tendo sido observado o aumento linear da área superficial com o aumento da concentração do ácido (RAVICHANDRAN et al, 1996). Outro estudo utiliza o HNO₃ a 0,8 mol/L para a ativação da vermiculita. Observou-se o aparecimento no RMN dos sinais relativos ao Al tetraédrico e octaédrico após o tratamento ácido (CABALLERO e PONCELET, 2000).

Um trabalho reportado na literatura, utiliza alguns argilominerais do tipo 2:1 como é o caso da vermiculita, para a ativação ácida usando o H₂SO₄ (OKADA et al, 2006). Já em outro trabalho utiliza o HNO₃ na ativação da vermiculita, observando o aumento significativo da área superficial e volume de poros (CHMIELARZ, et al, 2010). Um estudo utiliza também o HNO₃ em diferentes concentrações 1, 2, 3 e 4 mol dm⁻³ para a ativação da vermiculita posteriormente estes sólidos reagiram com organosilanos e diaminas, observou-se um aumento na área superficial dos sólidos, como também um aumento na reatividade desses sólidos a medida que a concentração do ácido aumentava (ALVES, 2009).

1.2.2.2 Argilominerais modificados com agentes orgânicos.

As reações para originar materiais híbridos podem ser feitas através de vários métodos, como: i) adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte, ii) construção de moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros de um suporte, iii) imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente e iv) síntese direta formando um produto final. Na literatura está reportado um número amplo de reações de grupos orgânicos com argilominerais (MASSINGA JR. et al, 2010, GIANNI et al, 2008), já que estes possuem

grupos hidroxilados em sua superfície, responsáveis pela reatividade destes sólidos.

A reação de silanização que é o destaque deste trabalho, é originada pelo ancoramento de espécies orgânicas na superfície dos argilominerais através de ligações covalentes (YU, 2012). A silanização parte de um organosilano contendo geralmente grupos bifuncionais: $A_3Si-B-X$. A aplicabilidade destes silanos é determinada pelas reatividades dos seus grupos X, estando essa função orgânica X no extremo da cadeia orgânica e B é normalmente formado por três grupos metilenos ligados ao átomo de silício. O grupo A pode ser um haleto, porém mais comumente é encontrado um radical alcóxido (PARBHAKAR, et al, 2007).

Este tipo de modificação química é explorada porque usa a reatividade dos grupos hidroxilas das superfícies, uma vez que agentes sililantes ligados à superfície inorgânica podem sofrer outras reações (FONSECA, et al, 2007). A Figura 1.4 mostra de forma genérica um esquema da funcionalização da superfície de um sólido hidroxilado por silanização.

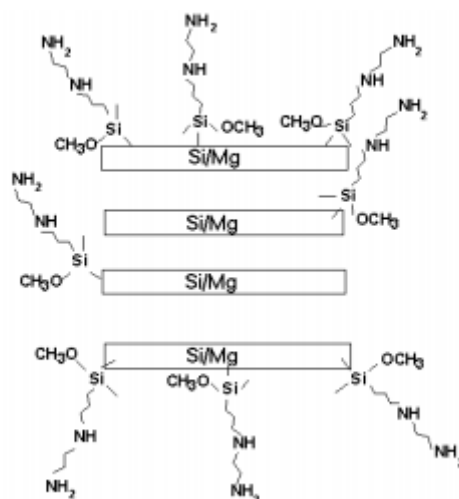


Figura 1.4 Esquema genérico da funcionalização de um sólido hidroxilado (FONSECA e AIROLDI, 2003).

Na silanização, o silano é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais com

eliminação do álcool correspondente. Estes híbridos podem ser gerados a partir de reações homogêneas ou heterogêneas, conforme é demonstrado na Figura 1.5.

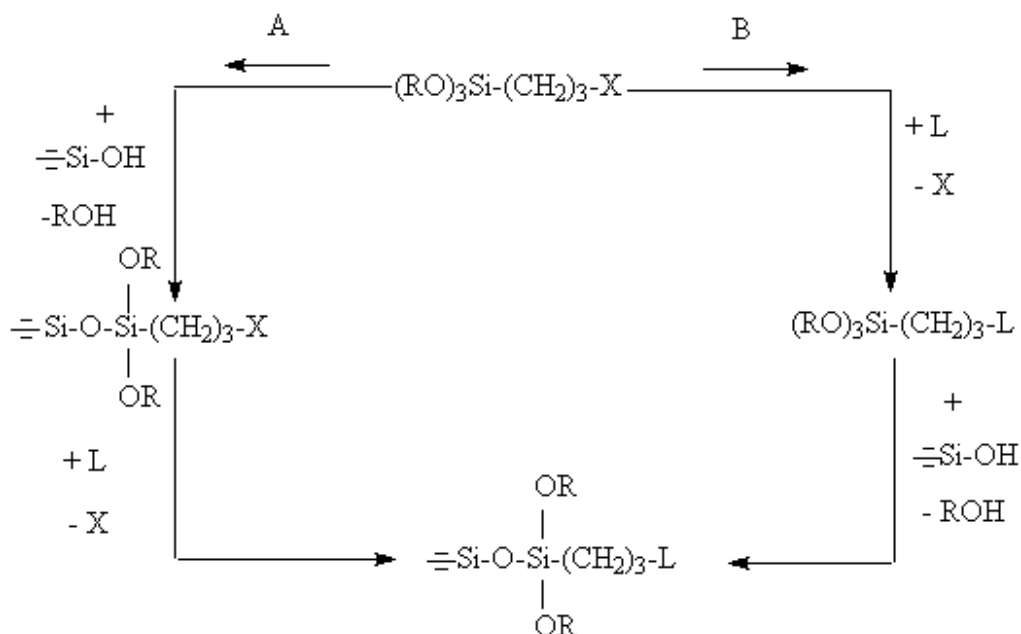


Figura 1.5 Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada A) heterogênea e B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional da cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico (FONSECA e AIROLDI, 2003).

Pelo método heterogêneo, primeiramente, promove-se a reação entre o suporte e o agente sililante, que é depois modificado pelo substituinte nucleofílico, com o intuito de obter a molécula desejada sobre a superfície, conseqüentemente, formando o produto modificado (AUGUSTO et al, 2006). Por sua vez, no método homogêneo ou rota B ocorre inicialmente à substituição na molécula desejada, e em seguida o ancoramento do agente sililante modificado na superfície do sólido.

No processo de silanização de superfícies, dois métodos podem ser destacados: a funcionalização com silanos por hidrólise e funcionalização através da ligação covalente via condensação.

1. 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 $R_nSiR'_{(n-4)}$ em que 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 na superfície do mineral como na solução. Os silanos hidrolisáveis condensam em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos, os quais interagem com o substrato por ligação de hidrogênio (FONSECA e AIROLDI, 2003).
2. Funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície via condensação com os silanóis da superfície, ou com hidroxilas na ausência de água. Deve-se destacar que, para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Esta condição exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado a que a amostra será submetida poderá ser decisivo sobre a natureza do produto final (FONSECA e AIROLDI, 2003).

A escolha do método de obtenção desses híbridos dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina, obtendo materiais multifuncionais com propriedades otimizadas. Combinando as vantagens da fase inorgânica, como alta estabilidade térmica, mecânica e resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico com capacidade de interagir com diversas espécies, como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas e outros.

1.2.3 Argilominerais como adsorventes para cátions metálicos

As propriedades dos argilominerais como a capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, mecânica e a elevada área superficial aliada

ao seu baixo custo, tornam esses materiais importantes para a utilização como adsorventes de contaminantes.

A adsorção na superfície dos argilominerais ocorre quando há a junção entre o adsorvente e o adsorbato. A força entre as ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos, moléculas ou espécies), que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido.

Na adsorção física, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals. Na adsorção química, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (ADAMSON, 1990). Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é preso à superfície de um sólido adsorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas.

Os argilominerais têm capacidade de trocar íons. A capacidade de troca iônica de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura do argilomineral, das ligações quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênios por hidroxilas (DOHRMANN, 2006).

O processo de adsorção não é simplesmente uma função da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais. Este é um mecanismo bastante complexo, pois envolve uma 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) (BACHE, 1976). A adsorção de metais também pode ser aumentada quando se modifica as superfícies externa e interna com a inserção de centros básicos, aumentando deste modo os sítios de adsorção.

A adsorção de íons de metais pesados pode ocorrer em diferentes sítios sobre a estrutura do aluminossilicato, e os sítios envolvidos podem variar para cada metal pesado. Para cada um dos íons metálicos, o local preferencial varia com diversos fatores como: força iônica, pH, temperatura e os ânions que estão presentes na solução. A Figura 1.6 demonstra genericamente como os íons dos metais podem se ligar na superfície dos sólidos.

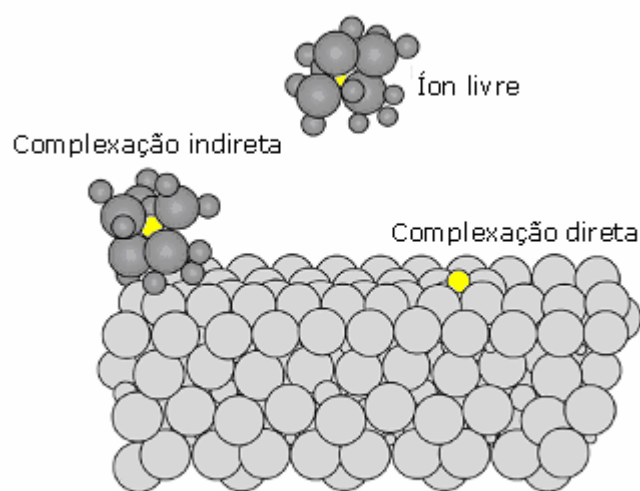


Figura 1.6 Complexação de íons na superfície de um sólido (BERGAYA, 2006).

Os silicatos lamelares modificados organicamente são usados na remoção de contaminantes presentes em solução, já que possuem a habilidade de extrair cátions pelo efeito interativo com os grupos orgânicos livres. As vermiculitas puras ou modificadas são exemplos de silicato lamelar que é usado na remoção de cátions presentes em solução aquosa como Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução, (SANTOS e MISINI, 2007), bem como em tratamento de solos contaminados com uma variedade de metais avaliando as interferências no crescimento das plantas (MALANDRINO et al, 2011).

Inúmeros trabalhos têm buscado o tratamento da água contaminada por metais pesados através da adsorção, utilizando

materiais com fácil obtenção, como é o caso da vermiculita para adsorvente desses contaminantes em solução aquosa. Um estudo foi realizado avaliando o efeito do pH na adsorção dos metais em vermiculita, para Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , em que o cátion de Ni^{2+} foi o que apresentou a maior retenção (0,93 mmol/g) sendo que os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir (FONSECA et al, 2005). Um trabalho reportado na literatura utiliza a vermiculita também investigou o efeito do tempo de reação, pH e concentração para os íons de Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} no qual as quantidades máximas de retenção para estes íons foram de 0,50, 0,52, 0,60 e 0,48 mmol/g, respectivamente (FONSECA et al, 2006).

A vermiculita também foi utilizada para sistemas de purificação de águas residuais contaminadas com os cátions divalentes Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , em que verificou-se que a adsorção diminuía com a diminuição do pH e da força iônica crescente (MALANDRINO et al, 2006). Outro trabalho compara a adsorção da vermiculita e da montmorillonita frente aos metais de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} verificando que a adsorção dos íons metálicos foi semelhante para os dois argilominerais (ABOLLINO et al, 2008).

A modificação química da vermiculita também é estudada a fim de promover um sólido híbrido com capacidade de adsorção superior ao sólido precursor, já que a extração dos cátions em solução aquosa é produto da interação com os grupos orgânicos do sólido modificado. Como exemplo pode-se citar a adsorção de íons divalente de chumbo, níquel, cobre e cobalto na vermiculita organofuncionalizada com derivados de aminas (FONSECA et al, 2006).

Capítulo 2

Metodologia Experimental

2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Síntese do material híbrido

2.1.1 Purificação da vermiculita

2.1.1.1 Eliminação da matéria orgânica

O argilomineral utilizado neste trabalho foi a vermiculita, proveniente da região de Santa Luzia, PB. A argila em seu estado natural pode conter material orgânico, madeira, material em decomposição e outros. Em grandes quantidades estes poderiam interferir em reações futuras as quais a argila será submetida, podendo também interferir no alargamento dos picos na análise por difração de raios X.

A matéria orgânica pode ser removida quimicamente utilizando um agente oxidante. Neste caso, a amostra foi tratada com peróxido de hidrogênio conforme método descrito na literatura (CARRADO, et al. 2006).

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água Deionizada;
- ✓ Acetato de sódio (Merck);
- ✓ Ácido acético (Merck);
- ✓ Peróxido de hidrogênio P.A (Merck).

A vermiculita natural foi submetida ao processo de purificação. Foram lavados, exaustivamente, 200,00 g da argila com água deionizada e em seguida levada para secar na estufa por dois dias a temperatura de 333 K. Em seguida foi adicionada a esta argila sob agitação, uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético pH 5,0. Mantendo-se a agitação, aqueceu-se a solução à temperatura de aproximadamente 313 K. Foram então adicionados 120 cm³ de peróxido de oxigênio PA mantendo as condições por três dias, garantindo assim a retirada de toda

matéria orgânica. Posteriormente, a mistura foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada e seco à temperatura de 333 K por 48 horas.

2.1.1.2 Obtenção da vermiculita monoiônica

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água Deionizada;
- ✓ Cloreto de sódio P.A (Carlos Erba).

Para a obtenção da argila monoiônica foi adicionado ao sólido obtido anteriormente uma solução de NaCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, durante 72 horas sob agitação a uma temperatura de 313 K. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água deionizada. Este procedimento foi repetido por três vezes. Finalmente a argila foi lavada com água deionizada e em seguida foi colocada para secar na estufa utilizando uma temperatura de 333 K. O sólido obtido foi denominado de V0.

2.1.2 Ativação ácida da vermiculita

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água Deionizada;
- ✓ Ácido Nítrico (Fluka).

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra da vermiculita sódica (V_0) adicionando 1 L de solução de HNO_3 a 0,3; 0,5 e 0,8 mol dm^{-3} em 100g da argila sódica, mantida sob agitação a 363 K durante 4,0 h. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi lavado exaustivamente com água deionizada. Os sólidos obtidos foram denominados por V_x em que x indica a concentração do ácido utilizado no tratamento (0,3; 0,5 e 0,8 mol dm^{-3}). O procedimento de obtenção das

matrizes inorgânicas está resumido na Figura 2.1 e ilustrado na Figura 2.2.

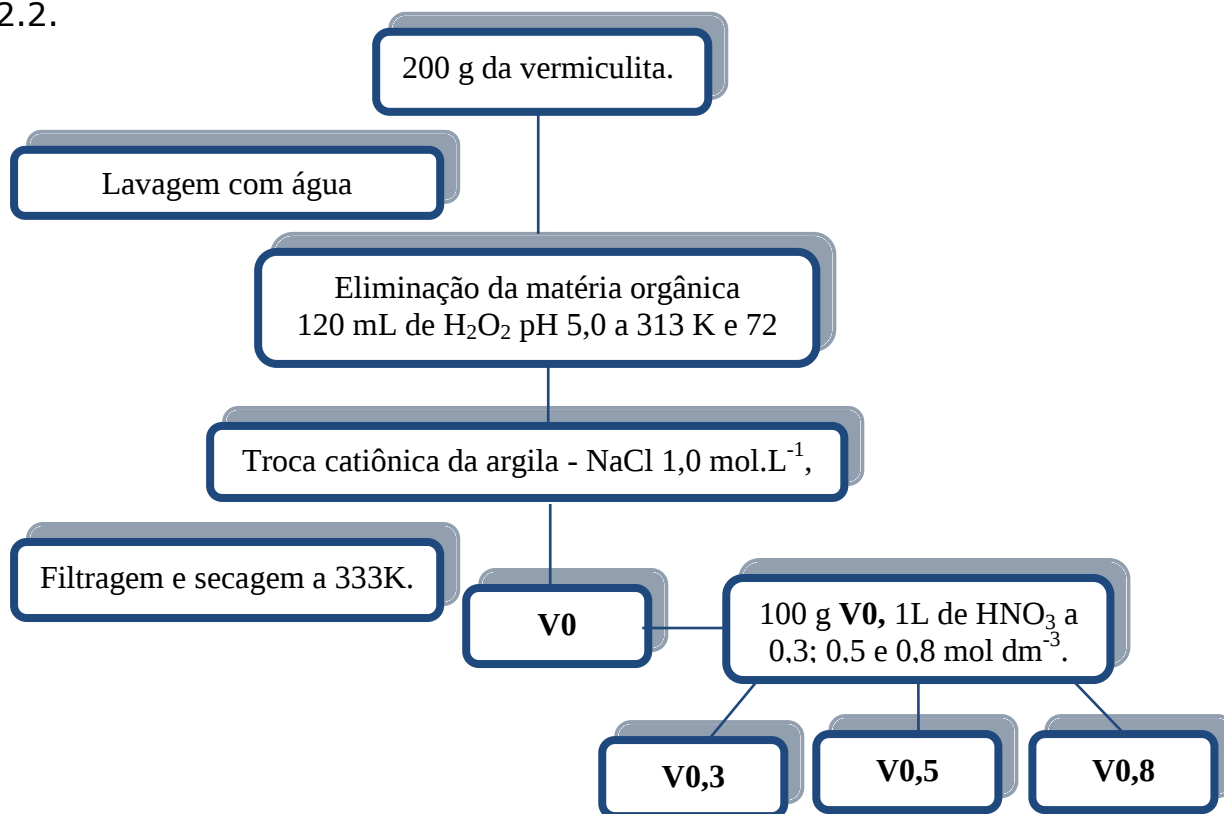


Figura 2.1 Resumo do método utilizado na obtenção das matrizes inorgânicas.

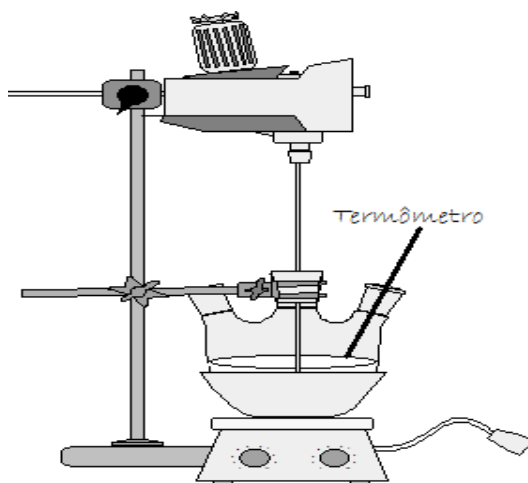
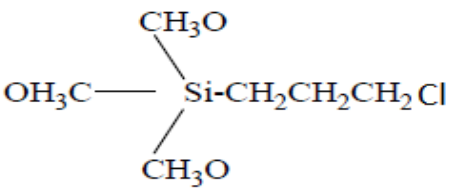


Figura 2.2 Esquema da aparelhagem utilizada na obtenção das matrizes inorgânicas.

2.1.3 Síntese dos híbridos inorgânico-orgânicos derivados da vermiculita sódica e lixiviadas.

2.1.3.1 Reação com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ 3-Cloropropiltrimetoxissilano (Cl) 
- ✓ Tolueno P.A (Merck)
- ✓ Nitrogênio gasoso (White Martins).
- ✓ Álcool Etílico P.A
- ✓ Água deionizada

A silanização utiliza o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano, foi feita nos suportes denominados: V0; V0,3; V0,5; V0,8. Neste processo foi utilizado 4,0 g dos suportes com 100 mL de tolueno como solvente da reação e 6,0 cm³ de 3-cloropropiltrimetoxissilano (31,66 mmol) permanecendo o sistema reacional sob refluxo em atmosfera de nitrogênio por 48 h sob agitação mecânica a 353 K. A mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com tolueno, seguido de etanol e posteriormente de água e seco sob vácuo por 48 h. Os sólidos obtidos foram denominados V0-Cl; V0,3-Cl; V0,5-Cl e V0,8-Cl.

Para efeito de comparação foi realizada uma reação controle com a vermiculita sódica (V0) nas mesmas condições. As etapas de funcionalização dos suportes são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 2.3 e ilustrado na Figura 2.4.

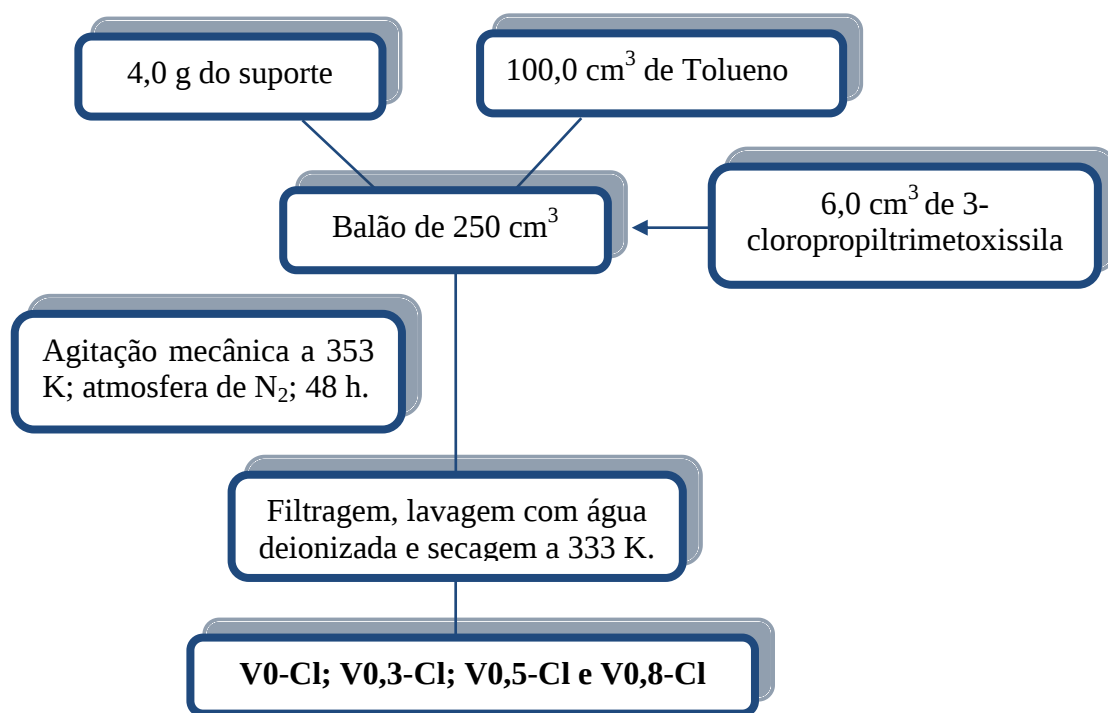


Figura 2.3 Esquema da reação de modificação das matrizes inorgânicas com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.

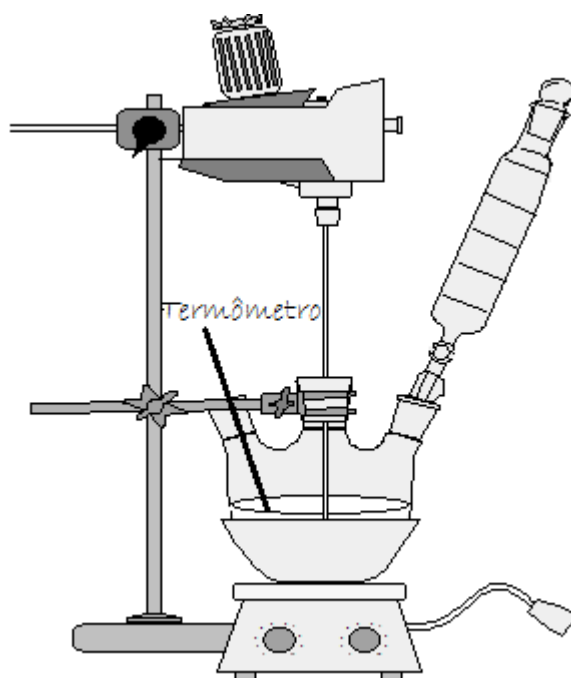
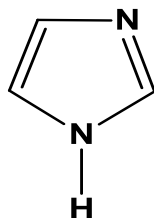


Figura 2.4 Aparentagem utilizada na obtenção das matrizes inorgânicas com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.

2.1.3.2 Imobilização do imidazol nos suportes clorados

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Imidazol PA (Merck)



- ✓ Dimetilformamida PA (Carlo Erba)
- ✓ Álcool Etílico PA (Synth)
- ✓ Água deionizada

Para a reação com o imidazol foi utilizada a mesma aparelhagem do processo de silanização demonstrado na Figura 2.4. Foi adicionado aos suportes (4,0 g), a quantidade de 1,65 g de imidazol (22,2 mmols) que foi dissolvido em 50 cm³ de dimetilformamida. A solução ficou sob agitação mecânica por 24 horas, sendo que posteriormente os sólidos foram lavados com álcool e água e depois secos em linha de vácuo por pelo menos 24 h. As etapas de modificação dos suportes clorados com o grupo imidazol estão esquematizadas na Figura 2.5.

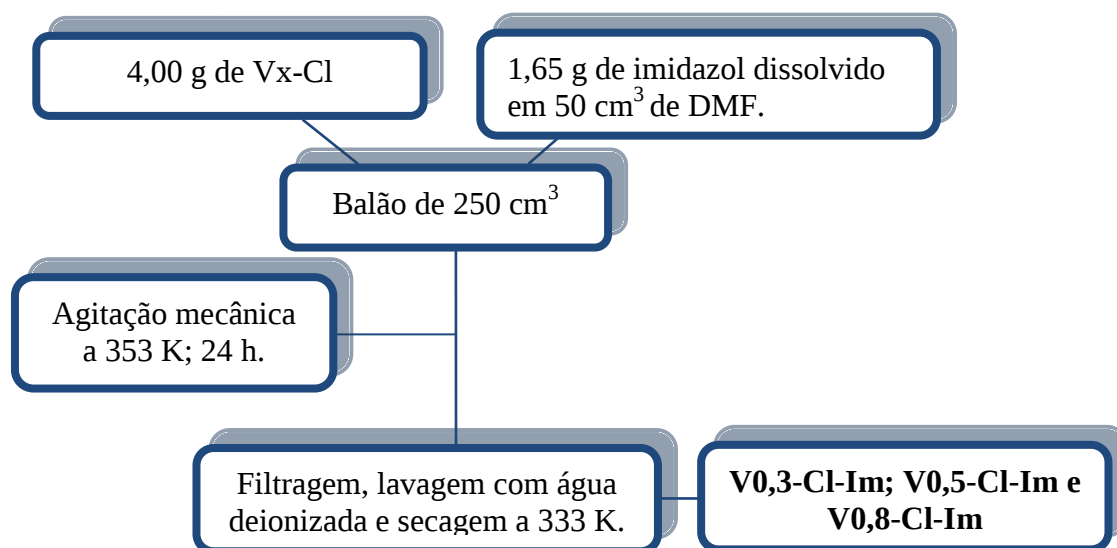


Figura 2.5 Método utilizado na reação de modificação dos suportes clorados com o imidazol.

2.2 Caracterizações

2.2.1 Análise química

A análise química da vermiculita bruta foi realizada por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se um instrumento da Perkin-Elmer, modelo 5100 após digestão prévia de uma amostra de 5,0 g em uma mistura de (HF-HNO₃). O teor de silício foi determinado por gravimetria pelo método de fusão.

2.2.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo.

2.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr utilizando-se um espectrofotômetro IR PRESTIGE-21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer Shimadzu, pertencente ao Departamento de Química/CCEN/UFPB.

2.2.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido

A ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ²⁹Si e ²⁷Al foram obtidas com rotação no ângulo mágico (MAS), em um espectrômetro AC 300/P Bruker operando a 100.62 MHz. Para os espectros de ²⁹Si as condições foram tempo de aquisição 5 s, tempo de contato 4 ms e com largura de pulso de 90°. Para os espectros de ²⁷Al se

utilizou um tempo de aquisição 1 s e tempo de contato de 1 ms e com faixa de 120 a -120 ppm.

2.2.5 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 300-1200 K.

2.2.6 Difração de raios-X

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

2.2.7 Caracterização textural

As medidas de análise textural dos sólidos puro e ativados foram obtidas através de isothermas de adsorção de nitrogênio a 77 K usando um porosímetro Micrometris modelo ASAP 2010. Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 333 K e estocadas em dessecadores. E as medidas de área superficial foram obtidas através de equações matemáticas de BET.

2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSTM-300. As amostras foram fixadas sobre uma fita de carbono de dupla face e, posteriormente, foram recobertas com ouro em um instrumento da Plasma Science. A voltagem empregada foi de 20 keV e corrente de 18 mA.

2.3 Adsorção dos íons de Cu^{2+} em solução aquosa

2.3.1 Isoterma de tempo

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água deionizada
- ✓ Nitrato de cobre (MERCK)

As isotermas de tempo foram realizadas utilizando o método da batelada a fim de determinar o tempo de equilíbrio da reação. Neste experimento 25 mg do sólido foi suspenso em 25 cm³ da solução aquosa de concentração 0,01 mol dm⁻³ do íon metálico. As suspensões foram então mecanicamente agitadas em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 10 em 10 minutos até 120 minutos. Posteriormente, os sólidos foram separados por filtração e a quantidade de cátion metálico remanescente determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908AA. Este mesmo procedimento foi realizado nos sólidos V0,3-Cl-Im; V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im. Desta forma pode-se determinar a quantidade do íon retido (N_f) por grama de argila pela diferença entre a quantidade de cátion inicial (N_i) e aquela presente após o equilíbrio (N_s) ou ainda utilizando os dados de volume (V) e variação de concentração (ΔC) conforme é demonstrado na Equação (2).

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m} = \frac{V\Delta C}{m} \quad (2)$$

2.3.2 Potencial zeta dos sólidos clorados

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água deionizada
- ✓ Cloreto de potássio PA (MERCK)
- ✓ Hidróxido de sódio PA (MERCK)
- ✓ Ácido clorídrico 37% (MERCK)

A obtenção das curvas de potencial zeta dos sólidos clorados foi realizada pelo método do estado sólido (CRISTIANO et al, 20011). Nesse experimento foi feito um estudo em que uma solução de 20,0 cm³ do KCl teve o pH variado entre 1 e 10 pela adição de gotas de uma solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambas a 0,1 mol dm⁻³, conforme pH ácido ou básico, respectivamente. Após o ajuste dos pHs iniciais, estas soluções, foram adicionadas a 25 mg do sólido obtendo assim 10 soluções com pH variando de 1 a 10. As suspensões foram então mecanicamente agitadas em um banho termostatizado a 298 K por 24 horas. Posteriormente, os sólidos foram separados por filtração procedendo-se as leituras dos pHs finais das soluções sobrenadantes. Este mesmo procedimento foi realizado individualmente para os sólidos V0,3Cl-Im; V0,5-Cl-Im e V 0,8-Cl-Im.

2.3.3 Isoterma de pH

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água deionizada
- ✓ Nitrato de cobre PA (MERCK)
- ✓ Hidróxido de sódio PA (MERCK)
- ✓ Ácido clorídrico 37% (MERCK)

A obtenção das isotermas de pH foi realizada utilizando o método da batelada. Neste estudo, 25 mg do sólido foi adicionado 25 cm³ de uma solução de nitrato de cobre a 0,01 mol dm⁻³ sendo o pH ajustado com

gotas de ácido clorídrico a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ou de hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ obtendo soluções com pH 3, 4, 5, 6 e 8. As suspensões foram então mecanicamente agitadas em um banho termostatzado a 298 K. Posteriormente os sólidos foram separados por filtração, sendo a quantidade de cátion metálico remanescente determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908AA. Este mesmo procedimento foi realizado nos sólidos V0,3-Cl-Im; V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im. O procedimento utilizado está esquematizado na Figura 2.6.

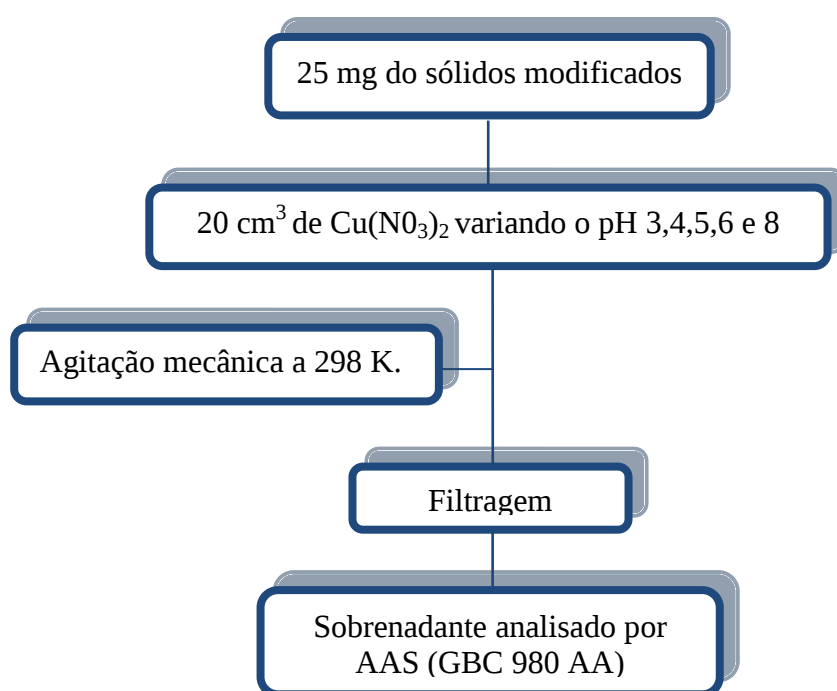


Figura 2.6. Método utilizado na obtenção das isotermas de pH nos sólidos modificados.

2.3.4 Isoterma de concentração

Os reagentes utilizados foram:

- ✓ Água deionizada
- ✓ Nitrato de cobre PA (MERCK)
- ✓ Hidróxido de sódio PA (MERCK)

Após estabelecido o tempo de reação e o melhor pH a ser trabalhado, a influência da concentração do íon metálico foi avaliada, adotando o mesmo procedimento da isoterma de tempo, sendo utilizadas as concentrações iniciais do nitrato de cobre (II) na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} mol dm⁻³ em pH 6 utilizando gotas de hidróxido de sódio a 0,1 mol dm⁻³. Posteriormente os sólidos foram separados por filtração e a quantidade de cátion metálico remanescente foi determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908AA. Este mesmo procedimento foi realizado nos sólidos V0,3-Cl-Im; V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im. A Figura 2.7 mostra o esquema do procedimento adotado para a obtenção das isotermas de concentração.

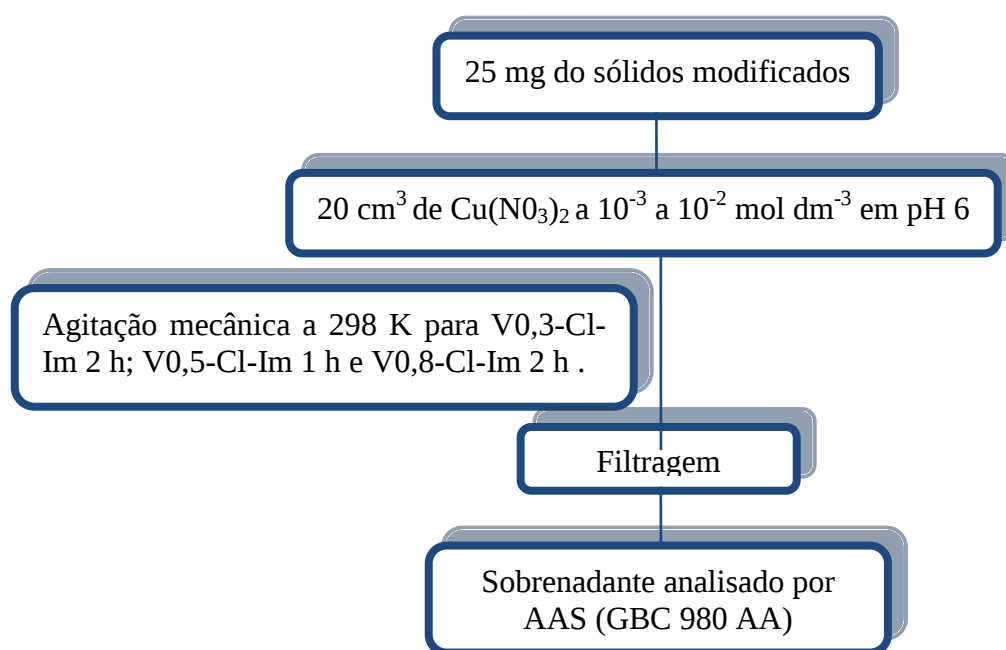


Figura 2.7 Método utilizado na obtenção das isotermas de concentração nos sólidos modificados.

2.3.5 Aplicação de modelos cinéticos e de equilíbrio

A equação cinética da pseudo-primeira ordem é largamente utilizada para prever a cinética de adsorção. A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo-primeira ordem

dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido. Lagergren assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido (LAGERGREN, 1898). A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação (3) (HO e MCKAY, 1998):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3)$$

Onde q_t e q_e são as quantidades adsorvidas por unidade de massa no instante t e no equilíbrio, respectivamente e $k_1(\text{min}^{-1})$ é o coeficiente de velocidade para o modelo pseudo-primeira ordem, e k_1 pode ser obtido a partir do coeficiente angular do gráfico linear $\log(q_e - q_t) \times t$.

O modelo só é adequado ao processo de adsorção se a quantidade experimental (q_e) e o teórico (q) estiverem próximos, caso contrário o processo de adsorção estará seguindo um mecanismo muito mais complexo do que uma simples cinética de primeira-ordem (HO e MCKAY, 1998).

Então surgiu outro modelo, o pseudo-segunda ordem desenvolvido por Ho e colaboradores, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO E MCKAY, 1999). O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação (4) (HO e MCKAY, 1998; HO e MCKAY, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde k_2 é o coeficiente de velocidade de segunda-ordem. A partir desta equação aplica-se a integral nos limites $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t=q_t$ em $t=t$, surgindo uma expressão linear, Equação (5). A forma integrante do

modelo informa que a razão entre o tempo e a quantidade adsorvida é uma função linear do tempo.

$$\frac{t}{q_t} = [k_2 q_e^2]^{-1} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Quando o mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos, então, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (WEBER JR e MORRIS, 1963). Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_i) pode ser determinado pela Equação (6):

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (6)$$

Onde k_i é o coeficiente de difusão intrapartícula, q_t é a quantidade adsorvida (mmol/g) no tempo t (min). Logo, a quantidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t \times t^{0,5}$. O gráfico pode apresentar uma multilinearidade com três etapas que representam as etapas de adsorção que são: a etapa instantânea, a etapa gradual e a etapa de equilíbrio.

Os dados das isotermas de equilíbrio foram analisados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de adsorção de Langmuir baseia-se na suposição que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Este modelo foi desenvolvido presumindo que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície e que as

moléculas podem ser adsorvidas até que os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados (LANGMUIR, 1918).

Para a adsorção de metais em solução aquosa, a isoterma de Langmuir é representada pela Equação (7).

$$q_e = \frac{a_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Onde a_L e k_L são as constantes de Langmuir e C_e é a concentração de equilíbrio dos metais em solução, em mmol/g. A constante a_L pode ser representada por $q_{\max} k_L$, onde $q_{\max}$ é o número de sítios ativos. Pela linearização da Equação (7), tem-se a Equação (8) onde a representação gráfica de C_e/q_e em função de C_e fornece uma reta de coeficiente angular $1/q_{\max}$, interceptando o eixo das abscissas no ponto $1/q_{\max} k_L$.

$$\frac{C_e}{q_e} = [q_{\max} k_L]^{-1} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (8)$$

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e em multicamada, conseqüentemente não assume a formação de uma monocamada (FREUNDLICH, 1906). O modelo pode ser representado pela expressão linear da Equação (10):

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Onde k_F é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção. Do gráfico $\log q_e$ em função de $\log C_e$, obtêm-se as constantes k_F e n , através dos dados da linearização da curva.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da vermiculita e dos sólidos ativados

3.1.1 Difratometria de raios - X

As análises dos difratogramas de raios-X são de fundamental importância já que estes permitem avaliar as mudanças na cristalinidade dos sólidos derivados da vermiculita. O tratamento ácido, dependendo das condições de reação, pode levar à destruição da cristalinidade do material. A Figura 3.1 mostra os difratogramas de raio-X da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados.

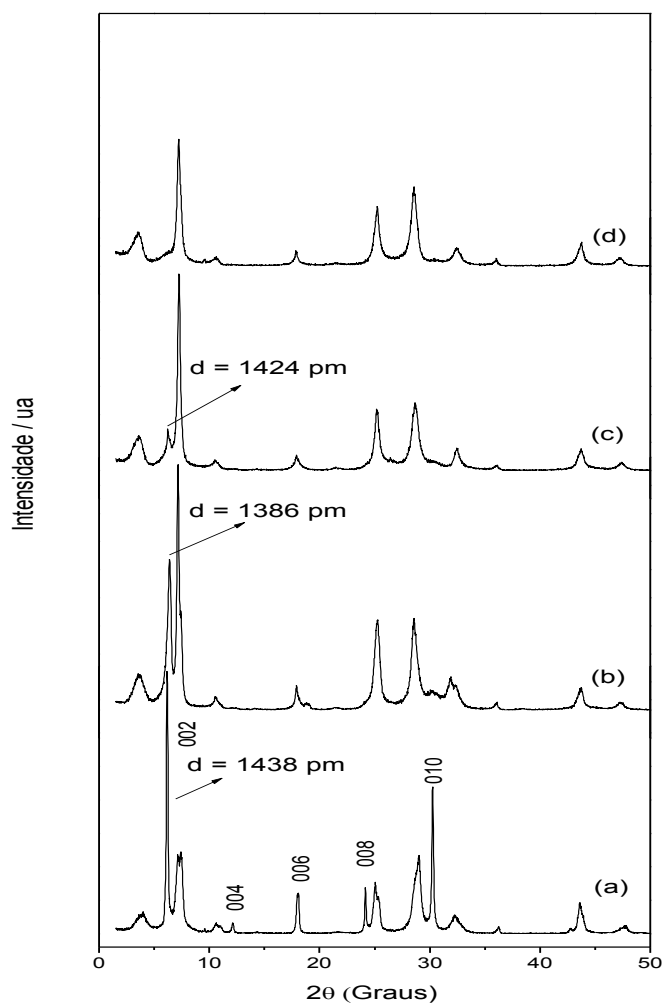


Figura 3.1 Difratomogramas de raios-X dos sólidos V_0 (a), $V_{0,3}$ (b), $V_{0,5}$ (c) e $V_{0,8}$ (d).

No difratograma da vermiculita sódica, observa-se um pico intenso que representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,14^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar **d** de 1438 pm. Este valor é idêntico ao fornecido na literatura (YU et al, 2012), sendo que os demais picos também são característicos da vermiculita. Verifica-se também um pico em $2\theta = 7,36^\circ$ com **d** igual a 1200 pm, referindo-se à fase interestratificada da vermiculita (MARCOS et al, 2009) correspondente ao mineral do tipo mica (TEMUJJIN et al, 2003).

No difratograma para os sólidos lixiviados observa-se uma grande diminuição na intensidade do pico com reflexão no plano (002), e o seu desaparecimento no sólido V0,8. Isto sugere que o processo de lixiviação, além da dissolução dos metais presentes na estrutura do argilomineral, ocasiona a mudança na intensidade relativa dos picos do material. Observa-se também uma diminuição no espaçamento interlamelar, comparado ao material de partida. Os picos referentes à reflexão no plano (002) para os sólidos lixiviados, apresentam 2θ iguais a $6,37^\circ$ e $6,20^\circ$ equivalentes a distâncias interlamelares **d** de 1386 e 1424 pm para os sólidos V0,3 e V0,5, respectivamente.

3.1.2 Composição Química

Um aluminossilicato, como a vermiculita, é quimicamente formada basicamente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e magnésia (MgO) em sua estrutura inorgânica. A vermiculita foi caracterizada por análise elementar em busca da quantificação de seus constituintes, a qual apresenta composição química conforme demonstrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química da vermiculita.

Constituintes	Percentual
SiO₂	40,08
Al₂O₃	12,35
Fe₂O₃	6,83
MgO	14,74
CaO	2,32
Na₂O	3,37
K₂O	2,86
TiO₂	1,43
Perda ao Fogo	11,85

De acordo com o percentual de cada constituinte, observa-se que o argimomineral é rico em SiO₂, Al₂O₃ e MgO e com um percentual significativo de Fe₂O₃, que caracteriza certo grau de substituição isomórfica por estes íons. As percentagens menores dos constituintes CaO, K₂O e Na₂O, indicam que os cátions trocáveis nesta estrutura são Ca⁺², K⁺ e Na⁺. A partir destes dados foi possível determinar o cálculo da fórmula estrutural da amostra da vermiculita que foi calculada com base em O₂₀(OH)₄ por unidade de célula, resultando na seguinte composição geral [Si_{5,98}Al_{2,02}][Mg_{4,17}Fe_{0,77}Ti_{0,16}Al_{0,15}]O₂₀(OH)₄[Ca_{0,37}Na_{0,98}K_{0,54}].

O processo de lixiviação dos sólidos foi acompanhado pela análise química, conforme é demonstrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição química da vermiculita natural e dos sólidos lixiviados.

Sólido	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
V0	40,08	12,35	6,83	18,74	1,43	2,32	3,37	2,86
V0,3	43,47	11,48	6,85	16,04	1,51	2,37	1,02	2,45
V0,5	44,33	11,13	6,80	15,31	1,62	1,55	0,42	2,65
V0,8	46,14	9,85	6,36	13,70	1,82	0,58	0,45	2,84

As amostras lixiviadas (V0,3, V0,5 e V0,8) apresentam mudanças em relação à composição da vermiculita natural (V0). Os dados da composição química demonstram que, à medida que a concentração do ácido aumenta a quantidade de SiO_2 vai aumentando enquanto os metais como o alumínio, ferro e magnésio vão diminuindo, comprovando o processo de lixiviação que consiste na dissolução dos metais, com a preservação do silício no esqueleto inorgânico.

3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A espectroscopia de absorção na região infravermelho é uma caracterização que fornece informações qualitativas de grupos funcionais e tipos de ligações presentes na estrutura do material. Os espectros na região do infravermelho da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados são demonstrados na Figura 3.2. Nos espectros da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados é possível perceber uma grande similaridade na região entre **4000 cm^{-1}** e **1500 cm^{-1}** . A região entre **1500 cm^{-1}** a **400 cm^{-1}** se refere ao esqueleto do material inorgânico (FARMER, 1974).

A banda larga e intensa na região de **3500 cm^{-1}** foi atribuída a vibrações de deformações axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiO-H) da estrutura, além de moléculas de água que são adsorvidas através de ligações de hidrogênio e encontradas na região interlamelar. A banda em **1640 cm^{-1}** é característica da deformação angular simétrica da ligação O-H da água, confirmando a presença de água adsorvida (LIN-VIEN, 1991).

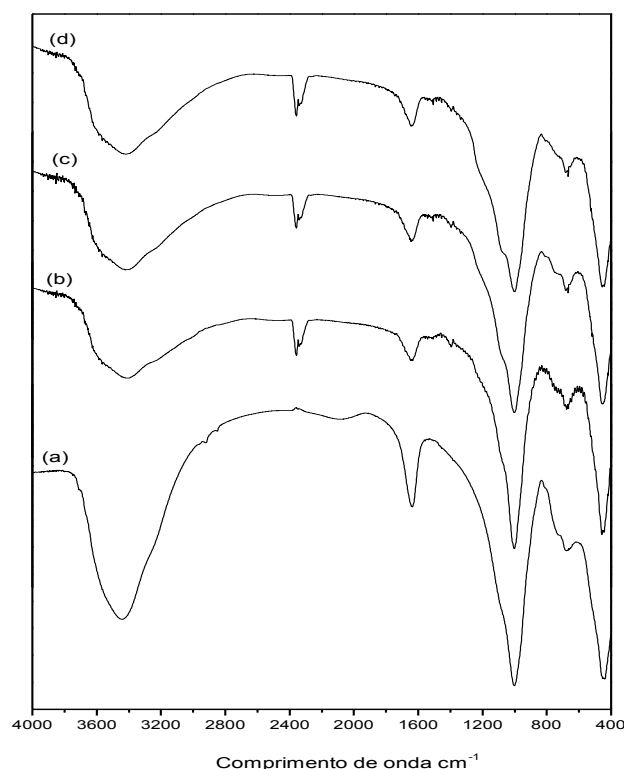


Figura 3.2 Espectros na região do infravermelho para a vermiculita sódica (a) e para a série de sólidos ativados (b) V 0,3,(c) V 0,5 e (d)V 0,8.

Observa-se uma banda intensa em torno de **1000 cm⁻¹** atribuída à frequência assimétrica da ligação Si-O-Si e Si-O-Al das camadas tetraédricas. Em todos os espectros observa-se uma banda em **466 cm⁻¹** atribuído ao estiramento Si-O-Si. Observa-se também outra banda em **730 cm⁻¹** que está relacionada com a deformação da ligação Al-OH. Nos espectros dos sólidos lixiviados esta banda possui uma pequena diminuição comprovando a lixiviação do metal. Outra banda é observada em **680 cm⁻¹** que está relacionada com as vibrações dos cátions octaédricos (R-O-Si) onde R pode ser Al, Mg. Nota-se que ocorre também uma pequena diminuição de intensidade nesta banda com o decorrer do tratamento ácido, evidenciando a lixiviação do metal. A similaridade dos espectros evidencia que o tratamento ácido não alterou significadamente a ordem a curto alcance, preservando o esqueleto inorgânico (MADEJOVA, 2003).

3.1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido para os núcleos de ^{29}Si e ^{27}Al .

A espectroscopia de RMN de ^{29}Si do estado sólido proporciona a distinção dos diferentes ambientes químicos em que o Si pode se encontrar na estrutura do material, que caracteriza os silanóis livres, geminais e presença de siloxanos.

Na vermiculita, a distribuição dos átomos de Si na folha tetraédrica se deve a como os átomos de Al estão inseridos na estrutura do material. Desta forma, existem quatro possíveis ambientes distintos para o Si na folha tetraédrica, que são: SiO_4 cercado por 3SiO_4 (possui apenas Si na folha tetraédrica); SiO_4 cercado por $2\text{SiO}_4 + 1\text{AlO}_4$; SiO_4 cercado por $1\text{SiO}_4 + 2\text{AlO}_4$ e SiO_4 cercado por 3AlO_4 .

A presença do alumínio na estrutura da vermiculita desloca os sinais para valores menos negativos, desta forma, para o espectro da vermiculita sódica seriam esperados três sinais de ressonância próximos a -92, -88 e -83,5 ppm, os quais são atribuídos ao Si cercado por três SiO_4 , Si cercado por dois SiO_4 e um AlO_4 e Si cercado por um SiO_4 e dois AlO_4 respectivamente (SANZ e SERRATOSA, 1984). Contudo o espectro da vermiculita pura demonstrado na Figura 3.3 mostra apenas um sinal alargado em aproximadamente -90 ppm. O alargamento do sinal se deve a alta concentração de ferro presente na amostra, impedindo a visualização dos outros dois sinais (MACKENZIE e SMITH, 2002).

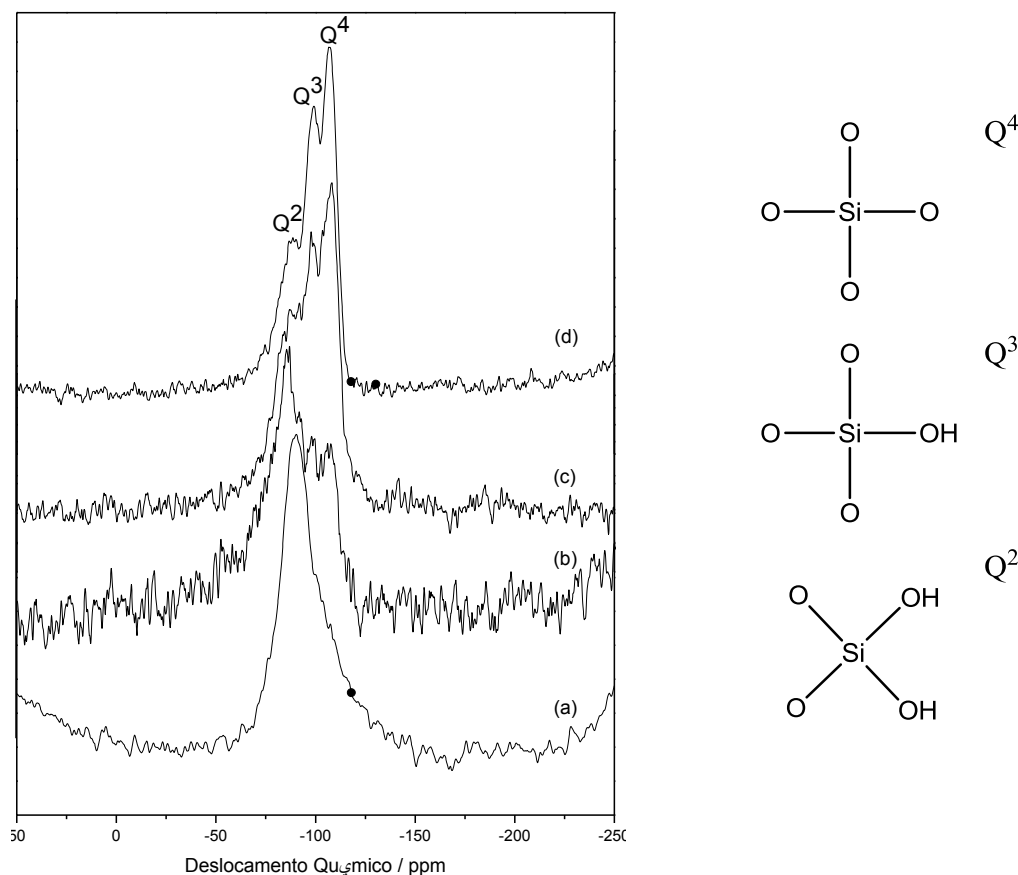


Figura 3.3 Espectros de RMN de ^{29}Si de a) V_0 , b) $\text{V}_{0,3}$, c) $\text{V}_{0,5}$ e d) $\text{V}_{0,8}$.

Em todas as amostras lixiviadas observa-se um sinal em -110 ppm que pode ser nomeado como Q^4 sendo atribuído aos grupos siloxano $\text{Si}(\text{SiO})_4$ enquanto que os sinais em -100 ppm correspondem a Q^3 atribuído aos grupos silanóis $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$. O outro sinal que está relacionado com Q^2 surge em torno de -88 ppm. Nos espectros dos sólidos lixiviados, observa-se a predominância do sinal Q^4 em relação ao Q^3 , isto ocorre, pois estes sólidos, mesmo após o tratamento ácido, possuem um teor predominantemente de grupos siloxanos, devido à vermiculita apresentar apenas uma substituição de Si por Al na folha tetraédrica. E como a superfície possui poucas substituições de Al na folha tetraédrica, poucos grupos silanóis serão formados.

Os espectros de RMN ^{27}Al da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados estão apresentados na Figura 3.4. Estes espectros permitiram

distinguir entre o Al tetraédrico, com sinal próximo a 60 ppm e Al octaédrico, com sinal próximo a 0,0 ppm da vermiculita (SANZ e SERRATOSA, 1984). No espectro da vermiculita sódica observa-se um sinal bem intenso com deslocamento próximo a 60 ppm indicando uma alta concentração de alumínio tetraédrico na estrutura da vermiculita. Próximo a 0,0 ppm não observa-se bem o sinal, indicando que pouco alumínio octaédrico está presente na estrutura da vermiculita. Para os sólidos lixiviados os espectros mostram uma diminuição na intensidade do sinal em 60 ppm, confirmando a lixiviação do Al tetraédrico e uma visualização no sinal em 0,0 ppm, o qual se refere ao Al octaédrico (LUHMER et al, 1996).

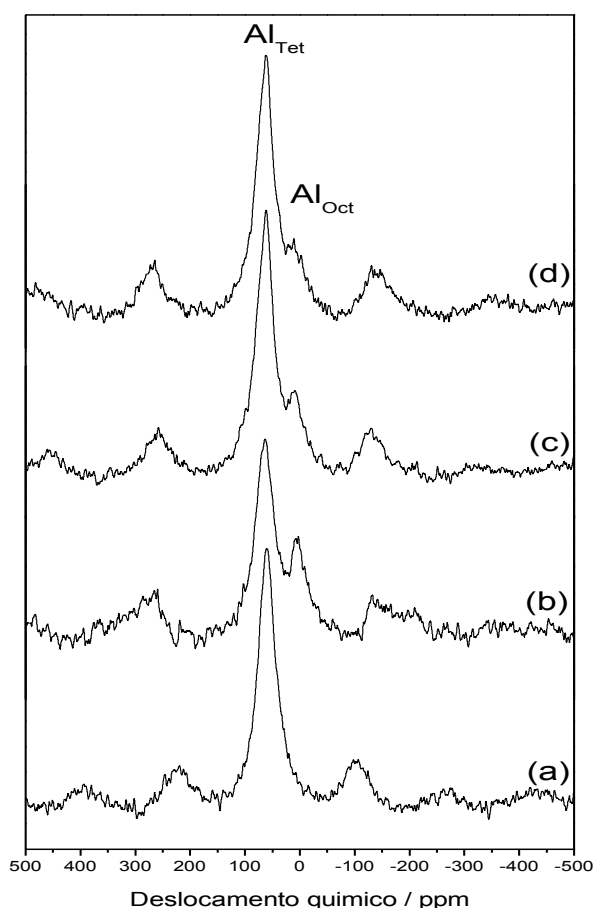


Figura 3.4 Espectros de RMN de ^{27}Al da vermiculita sódica (a) e dos sólidos lixiviados V0,3 (b), V0,5 (c) e V0,8 (d).

3.1.5 Caracterização textural

As isotermas de adsorção e dessorção gasosa permitem determinar propriedades texturais como área superficial, volume de poro, morfologia e distribuição do tamanho de poros. As isotermas para os sólidos lixiviados V0,3 e V0,5 estão demonstradas na Figura 3.5 foram obtidas através do método de adsorção/dessorção de N_2 a uma temperatura de 77 K. Elas são características de materiais mesoporosos com isotermas do tipo II (SANTILLI e PULCINELLI, 1993).

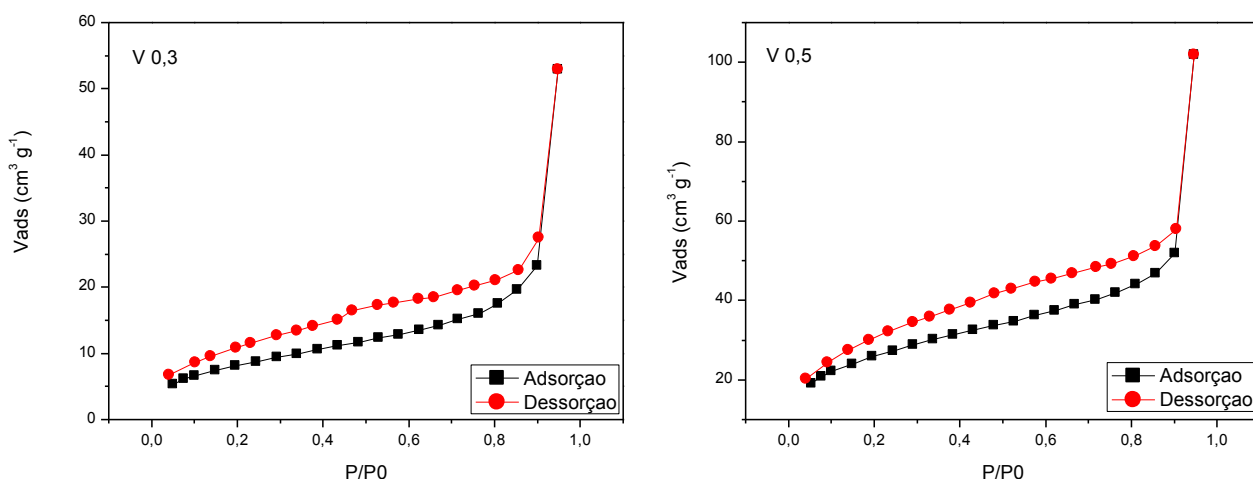


Figura 3.5 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para os sólidos V0,3 e V0,5.

Para os sólidos lixiviados, essas curvas resultam em uma histerese, ocasionado pelas diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (SANTILLI e PULCINELLI, 1993). Na Figura 3.5 pode-se observar que o volume máximo de gás adsorvido aumentou com o aumento da concentração do ácido, associada à quantidade de poros que contém no material (GEEG e SING, 1982).

Os dados das análises de área superficial para os sólidos lixiviados estão demonstrados na Tabela 3.3. Os resultados confirmaram que o

tratamento ácido aumenta a área superficial em relação ao sólido de partida que apresenta área de $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (ver Figura 3.6).

Tabela 3.3 Dados de área superficial específica (S_{BET}), volume total de poro (V_{tot}), volume de microporos (V_{mic}) e diâmetro médio dos poros (d_p).

Suporte	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$d_p(\text{nm})$
V0,3	31	0,082	10,689
V0,5	94	0,158	6,751
V0,8	134	-	-

O método BJH (Barret-Joyer-Halenda) é um método utilizado para calcular a distribuição do tamanho de mesoporo. A curva de distribuição de poros para os sólidos V0,3 e V0,5 estão representados na Figura 3.7. Os valores classificam esses sólidos como mesoporosos. As curvas apresentam mudanças de inclinação indicando alteração no tamanho e forma dos poros, mostrando que a distribuição de poros vai até a mesoporosidade (TEIXEIRA et al, 2001).

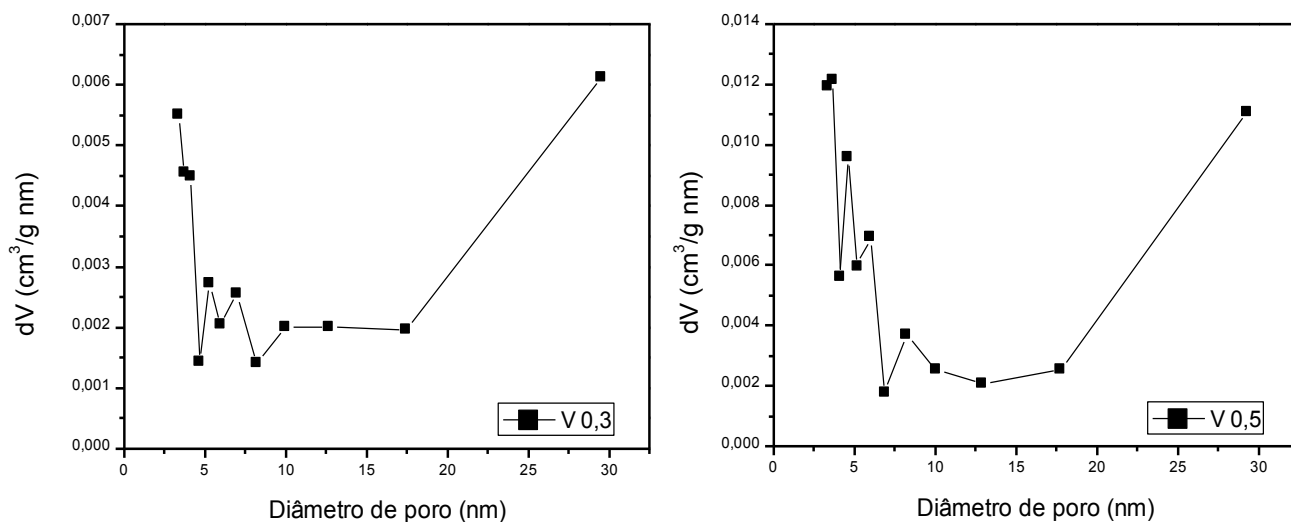


Figura 3.6 Curvas de distribuição do tamanho de poros para os sólidos lixiviados.

3.1.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada para avaliar a estabilidade térmica do suporte precursor e dos suportes após o tratamento ácido. Desta forma, as curvas termogravimétricas da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados com suas derivadas estão apresentados na Figura 3.7.

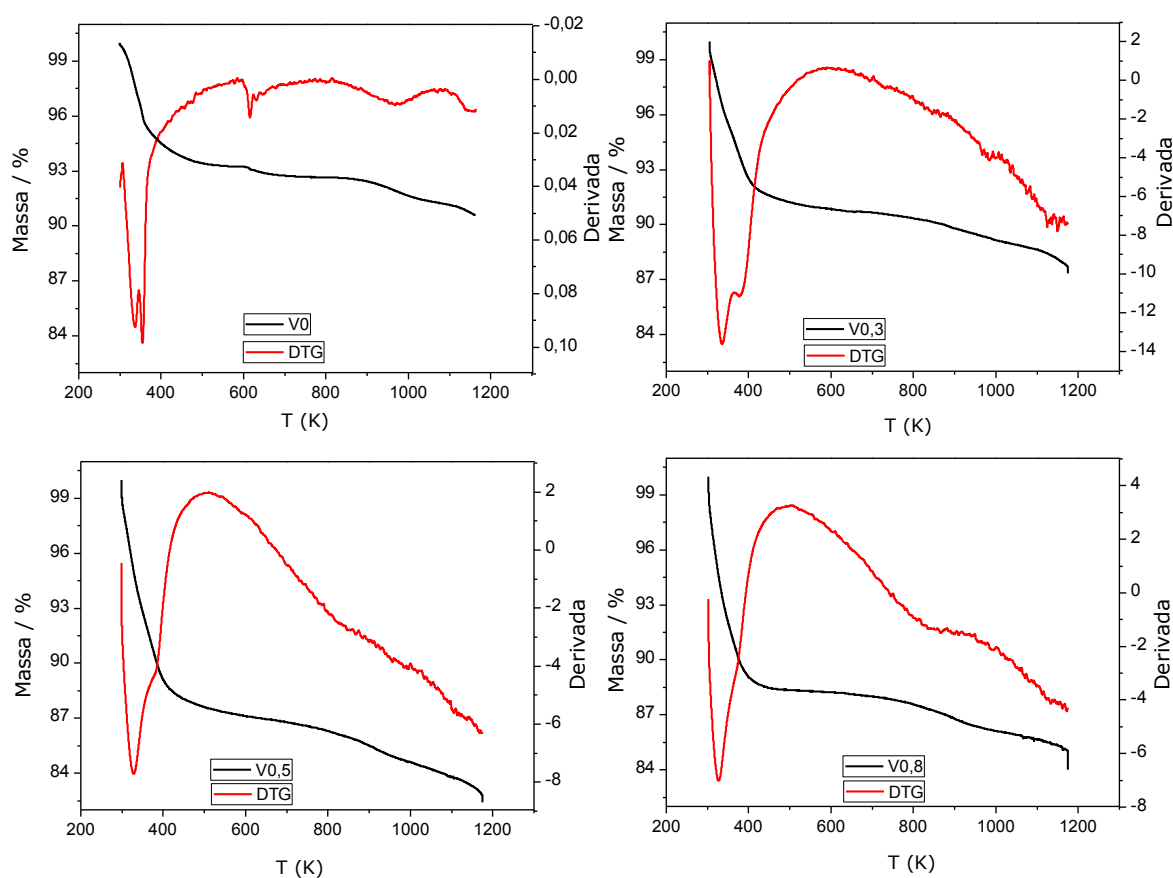


Figura 3.7 Curvas termogravimétricas e suas derivadas da vermiculita sódica e dos sólidos lixiviados.

A curva para o sólido V0 apresenta duas etapas de decomposição térmica, sendo a primeira referente à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície através de ligações de hidrogênio seguida da saída de água de coordenação presente no espaço interlamelar, ocorrendo até a temperatura de 754 K. Ainda se detectou

uma última perda na região de 754 – 1162 K, relacionada à condensação dos grupos silanóis residuais (MUIAMBO et al, 2010).

Para os sólidos lixiviados as curvas apresentaram patamares bastante semelhantes. A primeira perda, a partir de 299 K, está relacionada à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas e uma segunda perda até aproximadamente 1176 K, é referente à condensação dos grupos silanóis. Os dados das curvas termogravimétricas estão listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura dos sólidos V0, V0,3, V0,5 e V0,8.

Superfície	Perda de massa (%)	T / K
V₀	7,3	298 – 754
	2,9	754 – 1162
V0,3	9,3	305 – 667
	3,1	667 – 1176
V0,5	13,1	299 – 662
	4,1	662 – 1176
V0,8	11,7	302 – 504
	3,3	504 – 1173

Nas curvas termogravimétricas para os sólidos lixiviados era de se esperar uma diminuição no teor de água já que o tratamento ácido proporciona a saída de cátions hidratados no espaço interlamelar, porém o que se observa é que à medida que a concentração do ácido aumenta há um aumento na saída referente à água fisicamente adsorvida. Isto se deve à formação de sólidos com elevada área superficial e ricos em grupos silanóis, que permitem uma maior e melhor adsorção de moléculas de água.

3.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura como já mencionado anteriormente é uma técnica de caracterização da morfologia de um determinado material. A vermiculita sódica e os sólidos lixiviados também foram caracterizadas por esta técnica. Logo, as micrografias dos sólidos puro e lixiviados podem ser vistas na Figura 3.8.

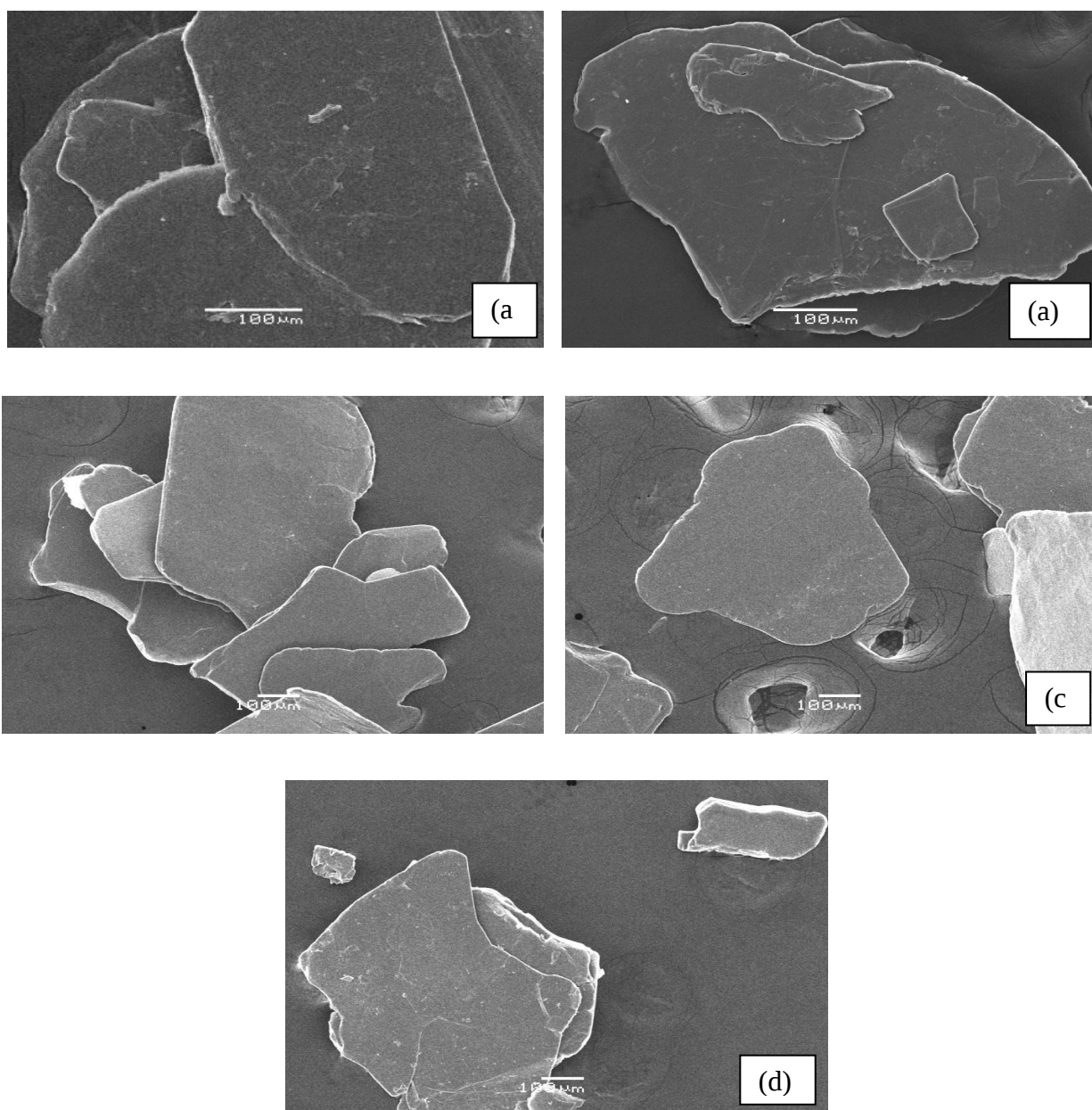


Figura 3.8 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vermiculita sódica (a) e dos sólidos lixiviados V0,3 (b), V0,5 (c) e V0,8 (d). A barra representa 100 µm.

Conforme é observado, a vermiculita sódica apresentou sua morfologia em forma de placas de diferentes tamanhos e sobrepostas e os sólidos lixiviados apresentaram suas morfologias não muito diferentes da vermiculita sódica. Observa-se que o processo de lixiviação não alterou significativamente a morfologia dos novos sólidos.

3.2 Sólidos ativados modificados com agente sililante

3.2.1 Análise elementar

Os sólidos modificados com a molécula do 3-cloropropiltrimetoxissilano foram caracterizados por análise elementar de cloro, visando a determinação quantitativa do índice de imobilização nos suportes ativados, cujos dados estão na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Análise de cloro em percentagem e em quantidade de moléculas ancoradas (Q_N) para os materiais modificados.

Sólido	Cl %	Q_N mmol g ⁻¹
V0-Cl	0,50	0,14
V0,3-Cl	5,34	1,50
V0,5-Cl	8,04	2,26
V0,8-Cl	8,17	2,30

Os dados do percentual de cloro imobilizado nos suportes ativados demonstram a efetividade da reação. Nas amostras lixiviadas a quantidade de cloro ancorado é superior à do sólido V0-Cl, indicando o aumento da reatividade dos suportes devido à presença dos grupos silanóis que são formados no processo de lixiviação. Para o sólido V0-Cl que é a vermiculita sem o tratamento ácido, os valores da análise elementar são muito inferiores quando comparados com os demais suportes chegando a ancorar 2,30 mmol g⁻¹ de cloro no sólido V0,8-Cl

enquanto que na vermiculita original o máximo valor de cloro encontrado foi de $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ estando praticamente dentro do erro da análise.

3.2.2 Difratometria de raio-X

Os difratogramas dos sólidos silanizados estão apresentados na Figura 3.9 com o objetivo de avaliar se ocorreu alguma alteração da cristalinidade com entrada do agente sililante nas matrizes inorgânicas.

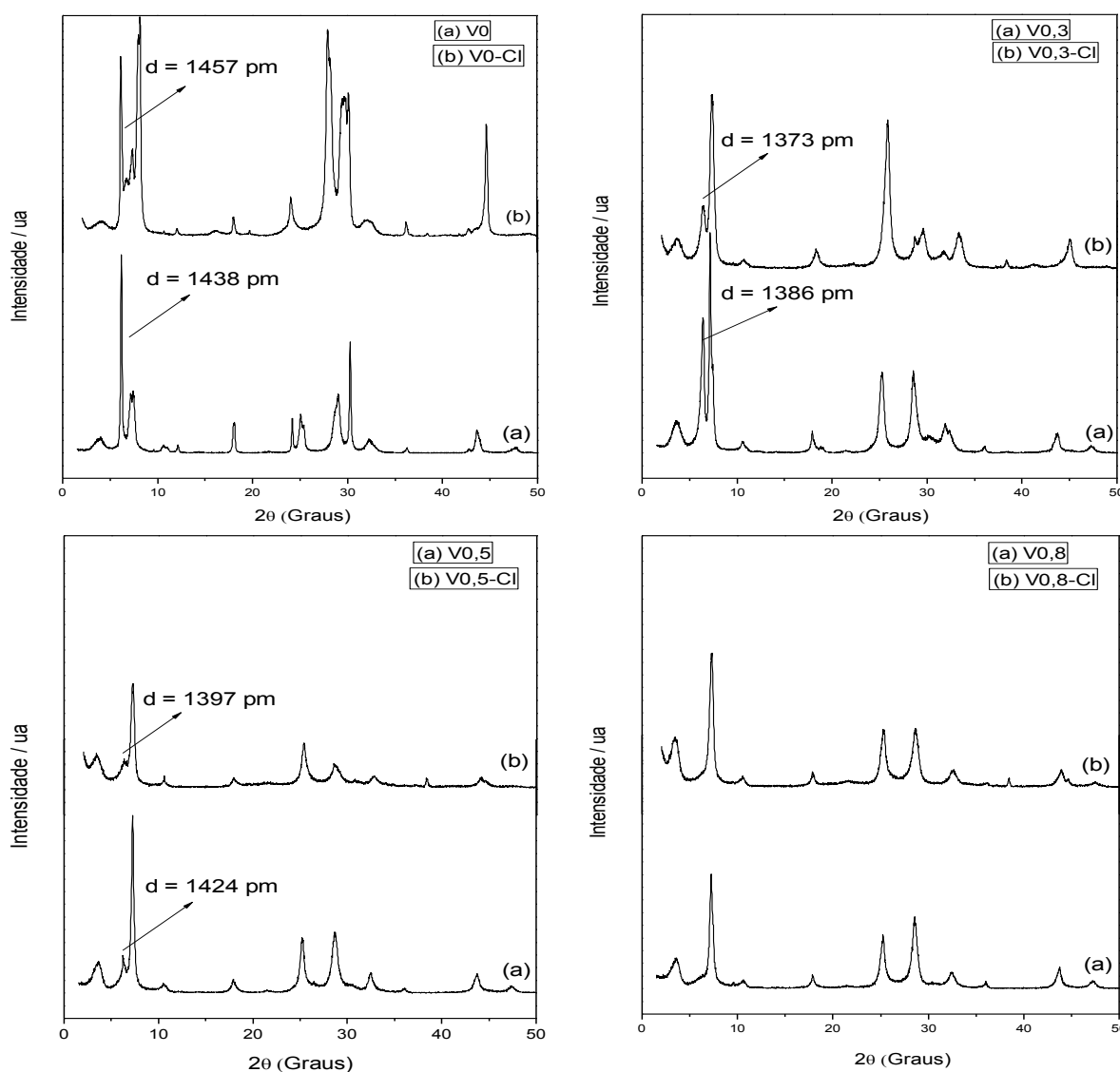


Figura 3.9 Difratomogramas de raios-X da vermiculita sódica e dos sólidos modificados.

Para o sólido V0-Cl observa-se pouca mudança na sua cristalinidade já que a reação com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano não foi efetiva. Nos difratogramas dos sólidos modificados V0,3-Cl V0,5-Cl e V0,8-Cl houve diminuição da cristalinidade em comparação ao sólido precursor (BRINDELY E BROWN, 1980).

Para os sólidos V0,3-Cl, V0,5-Cl e V0,8-Cl, percebe-se que ocorreu uma leve contração das lamelas. Isto se deve ao deslocamento dos cátions hidratados da região interlamelar no momento da entrada do agente sililante (BRINDELY E BROWN, 1980).

Não houve alterações significativas nas distâncias interlamelares dos sólidos modificados, o que sugere então que grande parte do agente sililante foi ancorado na superfície dos sólidos. Estudos demonstram que dependendo do grau de hidratação do argilomineral e do tamanho da espécie orgânica, essas interações podem causar a contração, a expansão ou mesmo nenhuma alteração na distância interlamelar (IKHSAN, 2005).

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho da vermiculita pura e lixiviadas modificadas com o agente sililante estão demonstrados na Figura 3.10. Observa-se similaridade nos espectros na região entre **1500 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹** também conhecida como esqueleto do material mantendo inalterada quando comparadas aos suportes precursores. Percebe-se o aparecimento de novas bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H em **2958** e **2854 cm⁻¹**, respectivamente, confirmando a modificação nos suportes com a molécula orgânica. Além do aparecimento de uma banda em torno de **1443 cm⁻¹** referente à deformação do grupo CH₂, Outra banda era para ser evidenciada, a da ligação C-Cl que deveria aparecer próximo a **657 cm⁻¹**, mas devido à sua sobreposição com a banda referente à deformação dos cátions octaédricos da estrutura da vermiculita, não foi observado (Lin-Vien et al, 1991).

No espectro do sólido V0-Cl observa-se que a reação da vermiculita sódica com o agente silante 3-cloropropiltrimetoxisilano praticamente não ocorre, evidenciado pela baixíssima intensidade das bandas do estiramento do grupo C-H.

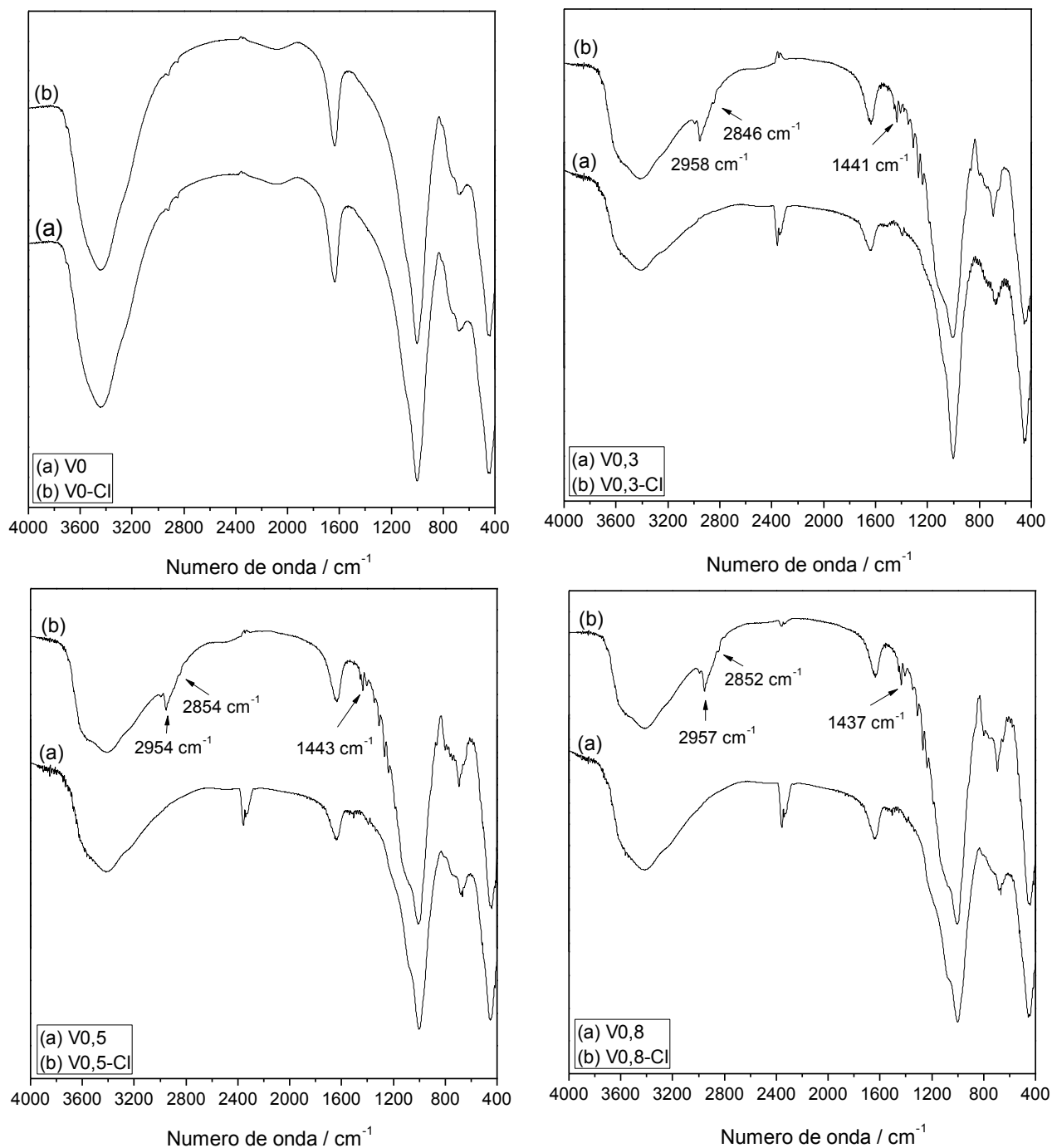


Figura 3.10 Espectros de absorção na região do infravermelho da vermiculita sódica e dos sólidos modificados por lixiviação e silanização.

3.2.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas da vermiculita pura e dos sólidos lixiviados, dos suportes silanizados com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano e suas derivadas estão apresentadas na Figura 3.11. As perdas foram superiores aos sólidos precursores confirmando a efetividade da reação de silanização.

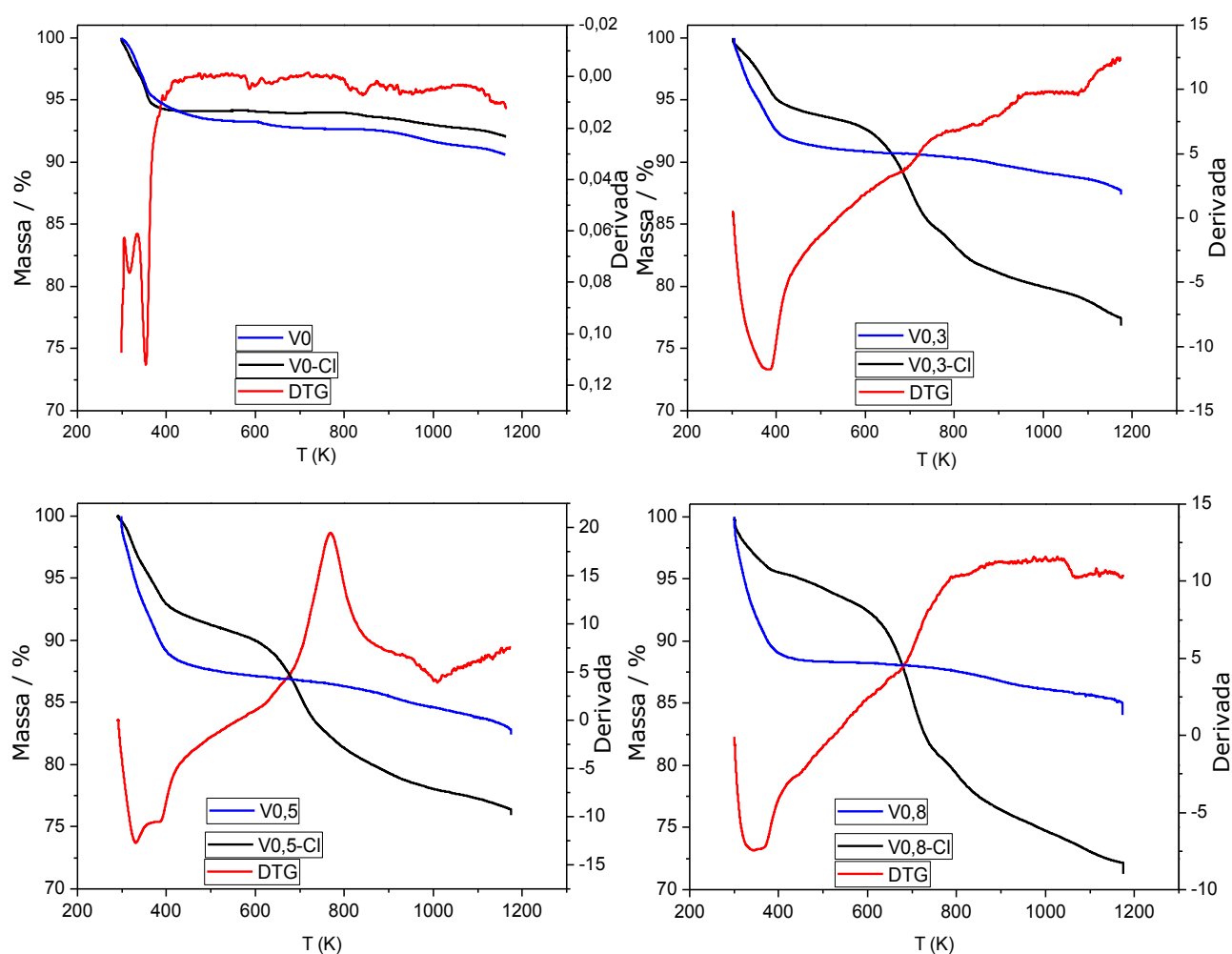


Figura 3.11 Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os sólidos precursores e modificados.

As duas curvas termogravimétricas V0 e V0-Cl possuem um comportamento bastante semelhante evidenciando que a reação de silanização na vermiculita sódica não ocorre de forma efetiva

corroborando com os dados anteriores de análise elementar e de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os dados de perdas de massa, as faixas de temperatura e as atribuições para os demias sólidos silanizados estão resumidos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura para os sólidos V0-Cl, V0,3-Cl, V 0,5-Cl e V 0,8-Cl.

Superfície	Perda de massa (%)	T / K	Atribuição*
V₀-Cl	5,9	298–423	1, 2
	1,9	423–1163	2, 3
V 0,3-Cl	6,7	302–557	1, 2
	8,4	557–751	2
	7,5	751–1173	2, 3
V 0,5-Cl	9,6	291–566	1, 2
	8,2	566–771	2
	5,7	771–1173	2, 3
V 0,8-Cl	6,2	300–521	1, 2
	14,2	521–791	2
	7,5	791–1177	2, 3

*1. Saída de água fisicamente adsorvida, 2. degradação de grupos orgânicos e 3. condensação dos grupos silanóis remanescentes.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos silanizados mostraram a manutenção da morfologia em placas com presença de partículas de tamanhos variados e não uniformes, típicas do processo de preparação, conforme Figura 3.12.

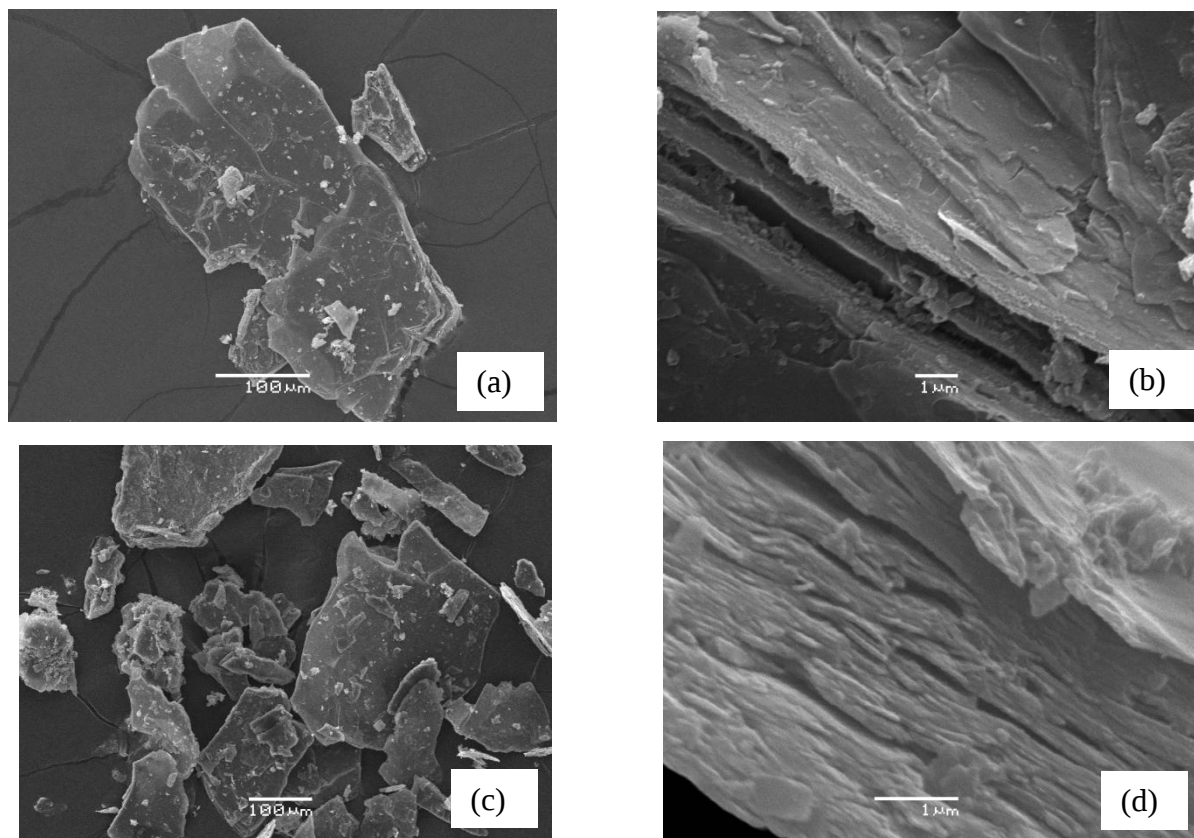


Figura 3.12 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vermiculita sódica (a) e dos sólidos lixiviados V0,3-Cl (b), V0,5-Cl (c), V0,8-Cl (d). As barras representam 100 e 1 μm .

3.3 Sólidos silanizados modificados com imidazol

3.3.1 Análise elementar

Os sólidos modificados foram caracterizados por análise elementar a fim de acompanhar quantitativamente as reações subseqüentes com o grupo imidazol conforme proposta apresentada na Figura 3.13.

Os resultados indicam que ocorreu a imobilização do grupo imidazol nas superfícies silanizadas sendo que as quantidades de grupos ancorados foram de 0,59; 0,59 e 0,97 mmol g⁻¹ em V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im, respectivamente. Tendo em vista que se tinha disponíveis 1,57; 2,42 e 2,30 mmol g⁻¹ de grupos cloropropil para reação nestes sólidos fica claro que nem todos reagiram com o grupo imidazol. Isto indica que, de certa forma, estes grupos não foram acessíveis à molécula de imidazol com o progresso da reação. Desta forma a distorção entre os valores da relação teórica e experimental demonstra que ainda há grupos cloropropil remanescentes, principalmente no sólido V0,3-Cl-Im.

3.3.2 Difratometria de raio-X

Os difratogramas de raio-X para os sólidos modificados com o imidazol (V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im) estão demonstrados nas Figuras 3.14 a 3.16.

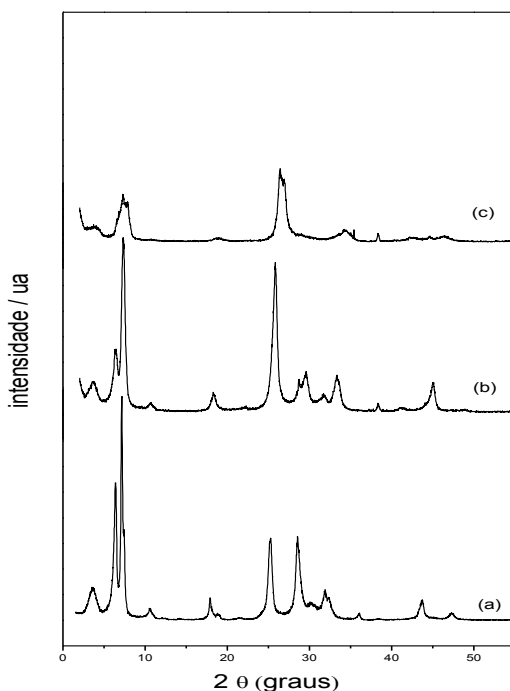


Figura 3.14 Difratomogramas de raios-X dos sólidos (a) V0,3, (b) V0,3-Cl e (c) V0,3-Cl-Im.

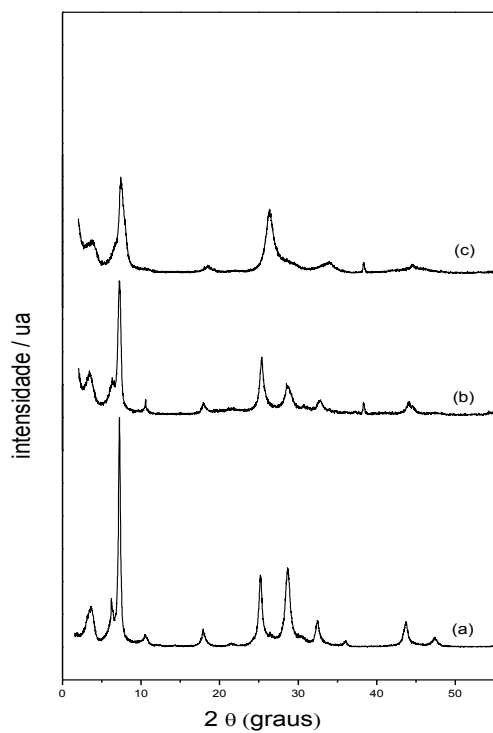


Figura 3.15 Difrátogramas de raios-X dos sólidos (a) $V_{0,5}$, (b) $V_{0,5}\text{-Cl}$ e (c) $V_{0,5}\text{-Cl-Im}$.

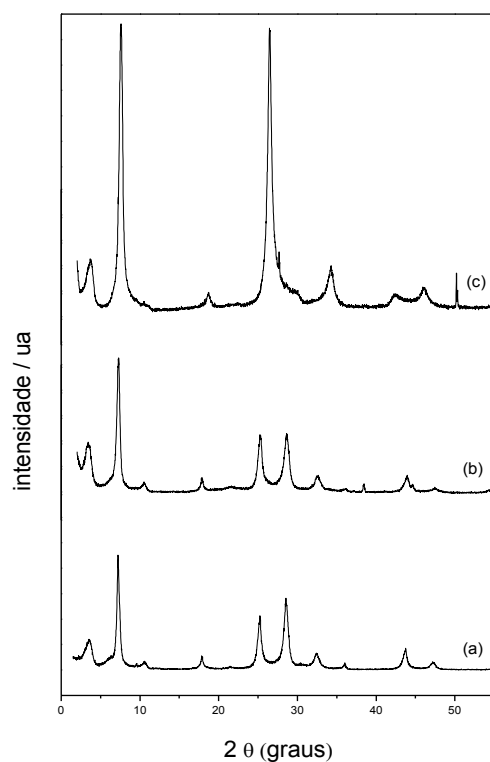


Figura 3.16 Difrátogramas de raios-X dos sólidos (a) $V_{0,8}$, (b) $V_{0,8}\text{-Cl}$ e (c) $V_{0,8}\text{-Cl-Im}$.

Analisando os difratogramas para os três sólidos há pequenas mudanças na intensidade dos picos sugerindo uma possível alteração na cristalinidade dos materiais. Percebe-se a perda da cristalinidade em relação ao sólido precursor já que se observa a diminuição da intensidade de alguns picos e o desaparecimento do pico referente ao plano 002 da vermiculita.

3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos modificados com o imidazol estão demonstrados nas Figuras 3.17 a 3.19.

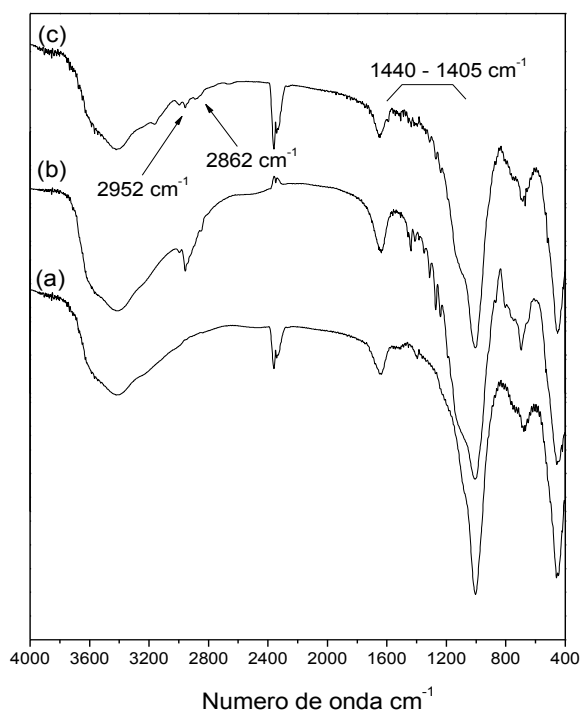


Figura 3.17 Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos (a) V0,3, (b) V0,3-Cl e (c) V0,3-Cl-Im.

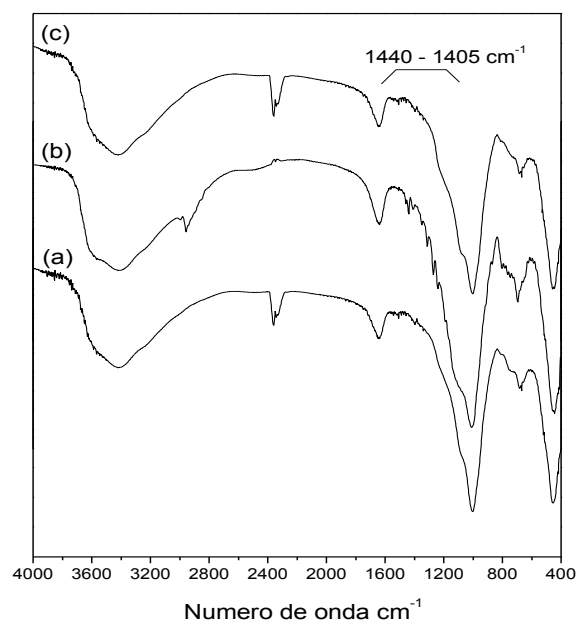


Figura 3.18 Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos (a) V0,5, (b) V0,5-Cl e (c) V0,5-Cl-Im.

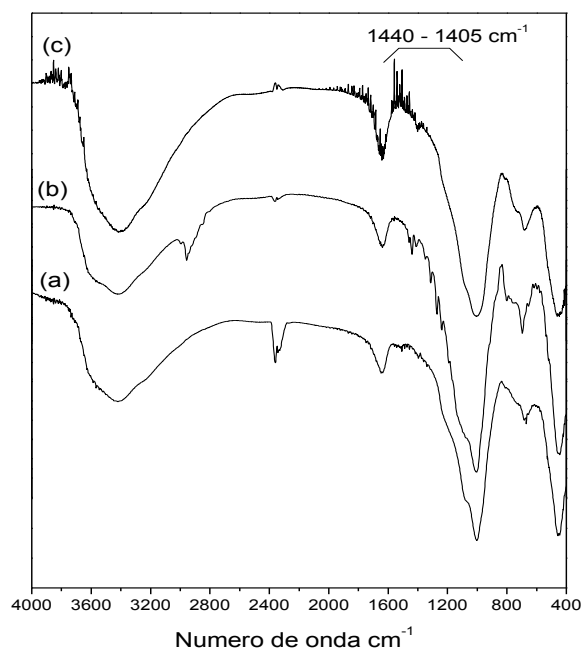


Figura 3.19 Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos (a) V0,8, (b) V0,8-Cl e (c) V0,8-Cl-Im.

A banda larga na região de **3200 a 3600 cm^{-1}** é atribuída ao estiramento O-H proveniente das moléculas de água que são adsorvidas por ligações de hidrogênio. Observa-se bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H em **2952 e 2820 cm^{-1}** , respectivamente. Entre **1440 e 1405 cm^{-1}** encontra-se a banda de deformação do C-H (Lin-Vien et al, 1991).

3.3.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas para os sólidos modificados com o grupo imidazol estão demonstrados na Figura 3.20.

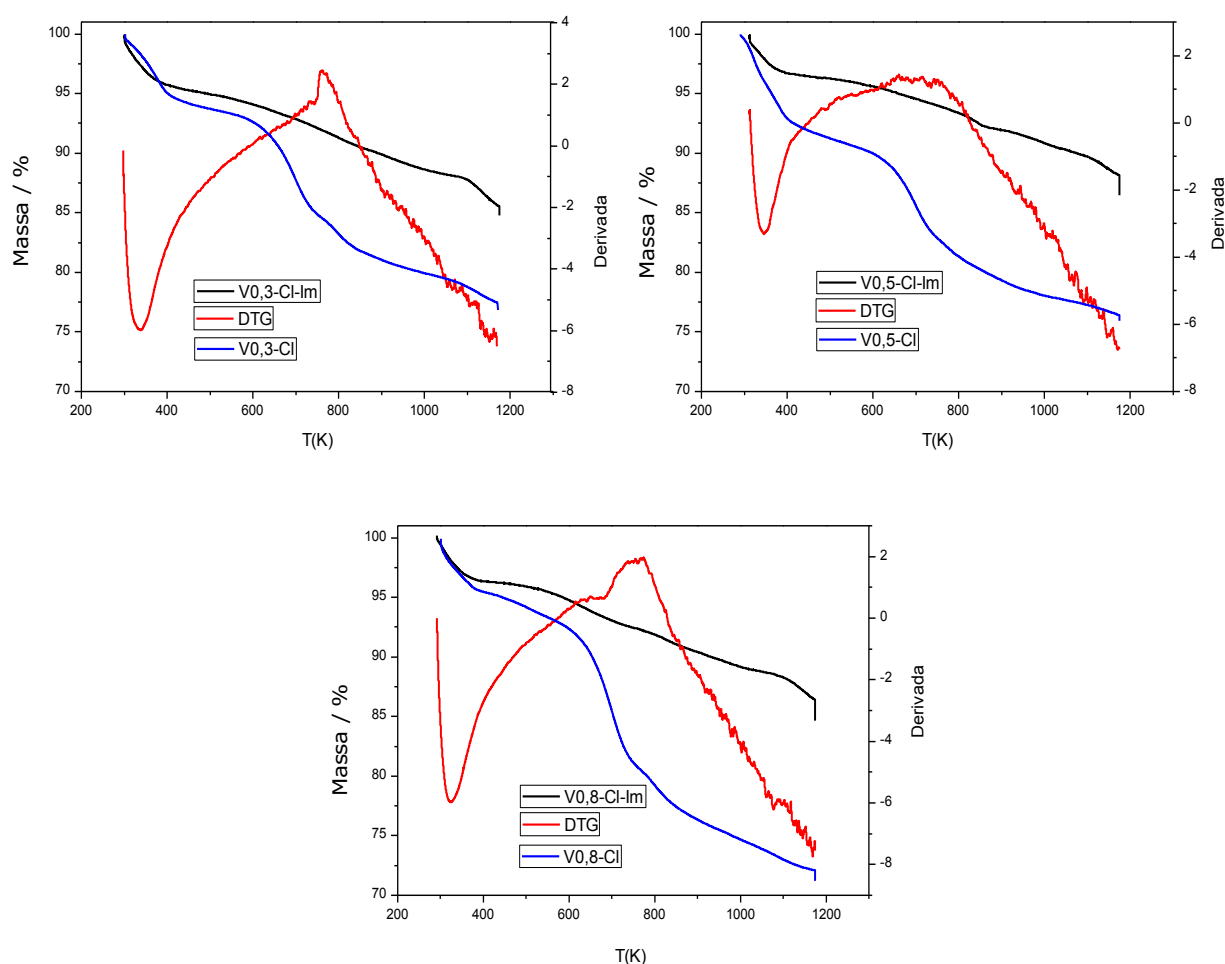


Figura 3.20 Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os sólidos precursores e modificados com o imidazol.

Em todos os sólidos, não se observa patamares bem definidos de perda de massa, contudo foram observadas três perdas de massa sendo a primeira perda atribuída à eliminação de águas adsorvidas e águas de coordenação. A segunda perda sendo designada à saída parcial das moléculas orgânicas e a última perda de massa referente à condensação dos grupos silanóis da rede inorgânica.

Na Tabela 3.8 estão apresentadas as perdas de massa e as faixas de temperatura para os sólidos modificados.

Tabela 3.8 Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura para os sólidos V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im.

Superfície	Perda de massa(%)	Faixa de temperatura / K
V0,3-Cl-Im	5,1	300-502
	6,8	502-1071
	2,6	1071-1176
V0,5-Cl-Im	3,8	312-498
	4,1	498-878
	4,0	878-1176
V0,8-Cl-Im	3,9	292-465
	7,4	465-1050
	2,3	1050-1176

3.4 Ensaios de adsorção nos sólidos modificados

Os sólidos modificados com o grupo imidazol passaram pelo processo de adsorção de íons de Cu^{2+} em solução aquosa avaliando o

efeito do tempo, pH e da concentração a fim de determinar o número máximo de mols adsorvidos. A partir das isotermas de tempo é possível determinar a etapa lenta do processo de adsorção e o modelo cinético que melhor os dados se ajustam. Nas isotermas de concentração foram obtidos os dados de equilíbrio correlacionando aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich.

3.4.1 Efeito do tempo

As isotermas de tempo têm como objetivo encontrar o tempo de saturação do material, ou seja, o tempo ótimo de reação em que o equilíbrio é atingido. Logo, as isotermas de tempo para o íon Cu^{2+} para os sólidos modificados estão apresentadas na Figura 3.21, utilizando tempos variando de 10 a 120 minutos. O equilíbrio de reação foi atingido em 90 minutos para sólido V0,3-Cl-Im e 120 minutos para os sólidos V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im. As isotermas demonstram que ocorreu saturação para os três sólidos.

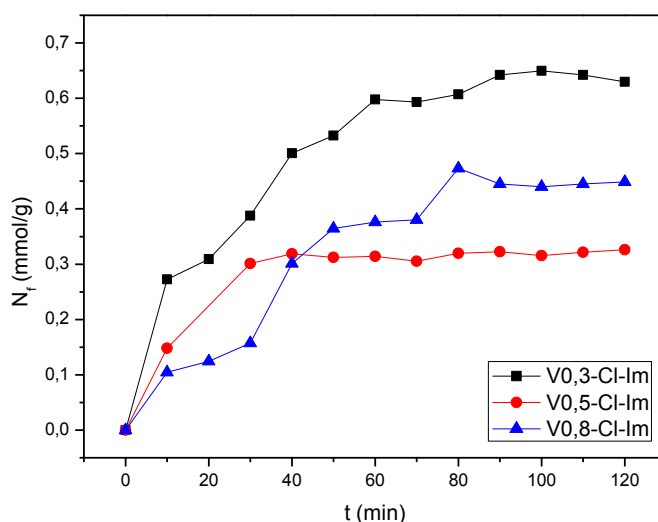


Figura 3.21 Isotermas de tempo para o íon Cu^{2+} em solução aquosa a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ para os sólidos modificados a 298 K.

Os dados cinéticos foram obtidos a partir das isotermas de tempo a partir das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e estão apresentados nas Figuras 3.22 e 3.24. A partir destes ajustes, determina-se a etapa lenta do processo de adsorção é a etapa de troca de energia entre o adsorbato e o adsorvente, em que ocorre o compartilhamento ou doação de elétrons para a formação da ligação iônica ou covalente (HO, 2006).

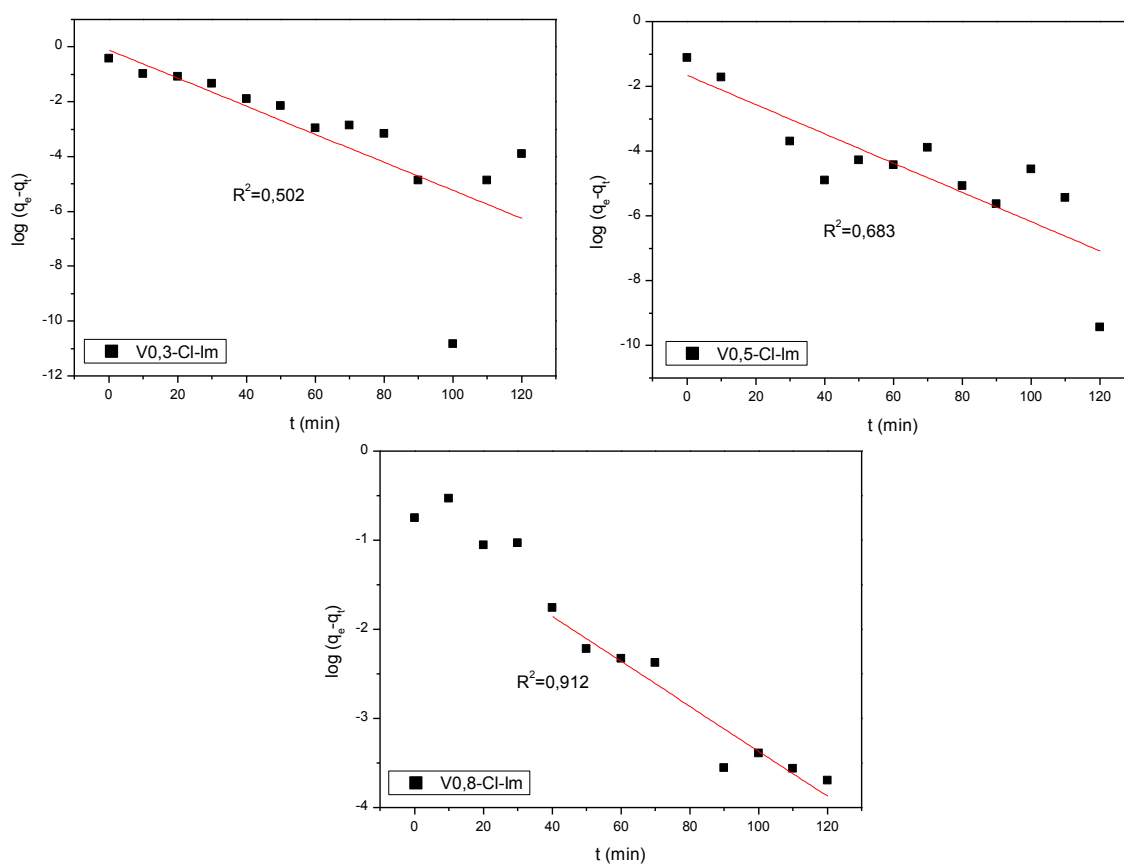


Figura 3.22 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os processos de adsorção do íon Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K nos sólidos modificados.

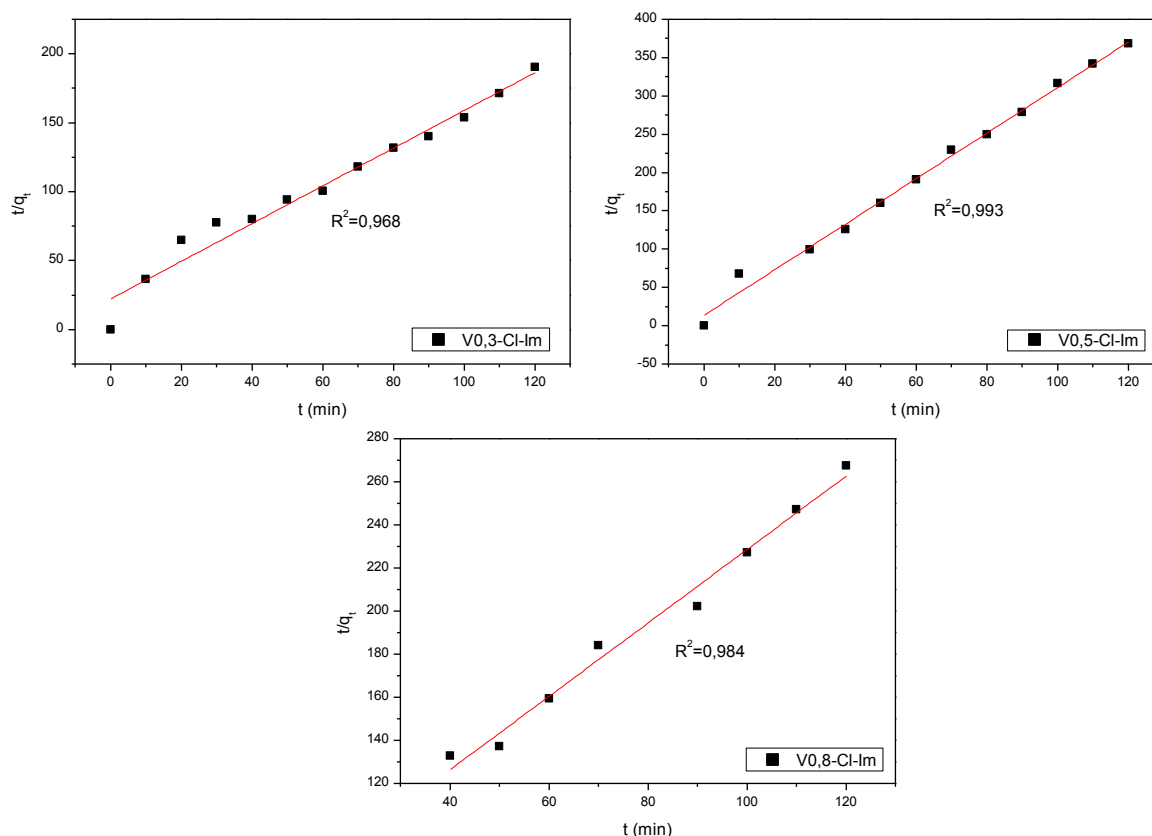


Figura 3.23 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os processos de adsorção do íon Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K nos sólidos modificados.

O modelo cinético de difusão intrapartícula determina as etapas do processo de adsorção que são: a etapa de adsorção instantânea, a etapa de adsorção gradual e a etapa de saturação que neste tipo de sistema não teve influência conforme dados na Figura 3.24 e Tabela 3.9.

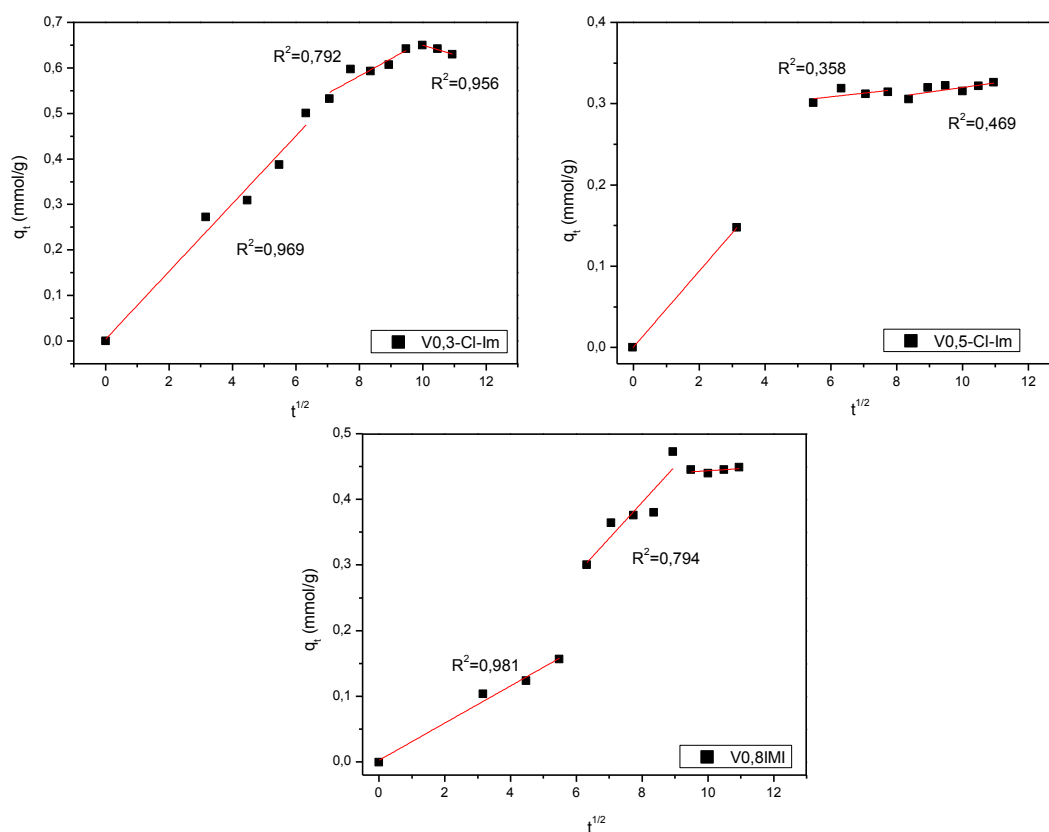


Figura 3.24 Modelo cinético de difusão intrapartícula para os processos de adsorção do íon Cu²⁺ a 0,01 mol/dm³ a 298 K nos sólidos modificados.

Na Tabela 3.9 estão apresentados os dados de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os dados de tempo foram mais bem ajustados à equação de pseudo-segunda ordem com coeficientes de correlação (R²) superiores a 0,970 e valores de q teóricos bem próximos aos de q experimentais.

Tabela 3.9 Dados cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de Cu^{2+} em solução aquosa a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ a 298 K para os sólidos modificados.

Sólido	V0,3-Cl-Im	V0,5-Cl-Im	V0,8-Cl-Im
<i>Pseudo-primeira ordem</i>			
$K_1 (\text{min}^{-1})$	0,051	0,045	0,025
$q (\text{mmol.g}^{-1})$	0,899	0,192	0,428
$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	0,897	0,191	0,407
R^2	0,543	0,711	0,924
χ^2	1,605	0,647	0,064
<i>Pseudo-segunda ordem</i>			
$K_2 (\text{g}/(\text{mmol.min}))$	0,083	0,623	0,049
$q (\text{mmol.g}^{-1})$	0,732	0,336	0,587
$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	0,643	0,324	0,457
R^2	0,968	0,993	0,984
χ^2	0,051	0,045	0,011
<i>Difusão intrapartícula</i>			
$k_{di} (\text{g}/(\text{mmol.min}^{1/2}))$	0,038	0,004	0,054
C	0,276	0,281	-0,042
R^2	0,844	0,357	0,845
χ^2	0,653	1,043	0,024

3.4.2 Avaliação do efeito do pH

O potencial zeta é definido como a carga de uma partícula adquire em um meio específico. A determinação do potencial zeta igual a zero (pcz =0) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície, sendo importante para prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH (JIRATOVA, 1981). Desta forma para valores abaixo do pH referente ao potencial zero, a superfície deve estar carregada positivamente e acima deste valor

negativamente. O resultado do potencial zeta para os três sólidos está na Figura 3.25.

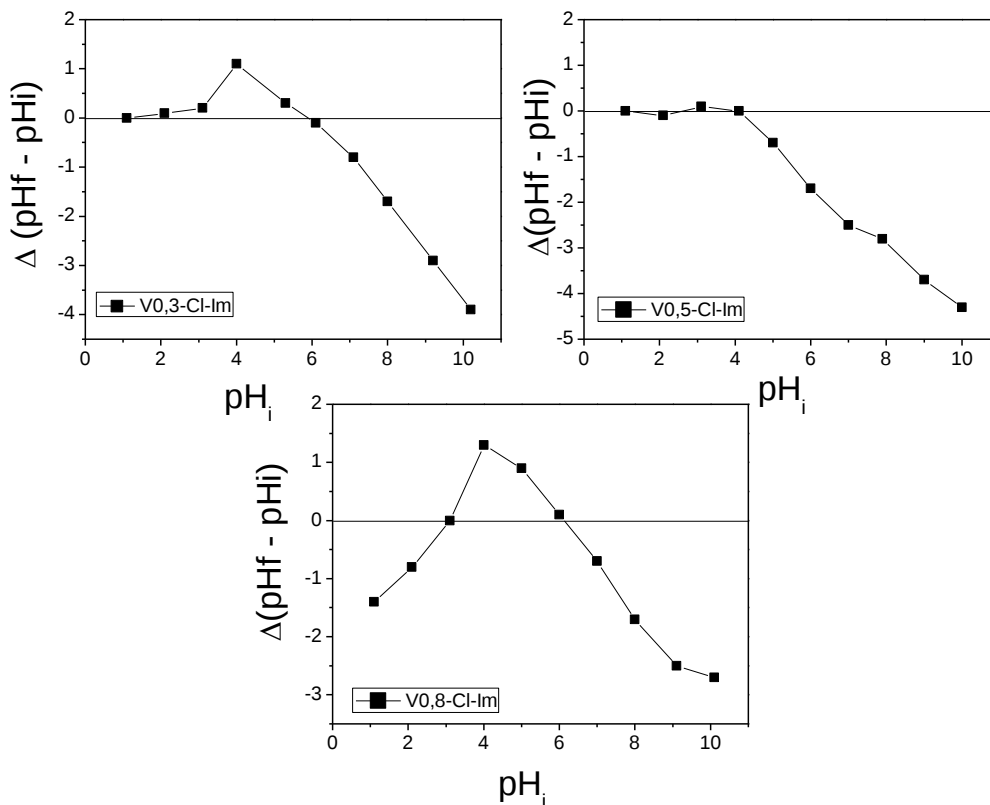


Figura 3.25 Curvas do potencial zeta para os sólidos modificados.

O processo de adsorção também é influenciado pelo pH do meio, uma vez que existem diferentes espécies de íons Cu^{2+} presentes na solução durante a mudança de pH conforme ilustra a Tabela 3.10. Conforme se observa, em pH 6,5 existem hidróxido complexos de cobre (II) em solução, enquanto que em pH 9,0 apenas 2% dos íons cobre estão na forma livre hidratado em solução.

Tabela 3.10 - Espécies de Cu (II) em valores de pH variados a 298 K*.

pH	Espécie	%
1,5	Cu^{2+}	100
4,0	Cu^{2+}	99,99
6,5	Cu^{2+}	98,69
9,0	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0,90
	CuOH^+	0,33
	$\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$	0,07
	Cu^{2+}	0,02
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1,14
	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$	97,76
	CuOH^+	0,39
	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	0,03
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ (aq)}$	0,66

*Espécies calculadas pelo programa MINTEQA versão 3.1.

Desta forma, o pH do meio influencia a carga da superfície do sólido, o grau de dissociação e ionização da espécie a ser adsorvida (MALANDRINO et al, 2006). Assim se investigou o efeito do pH no processo de adsorção dos íons Cu^{2+} nos sólidos modificados conforme resultados na Figura 3.26.

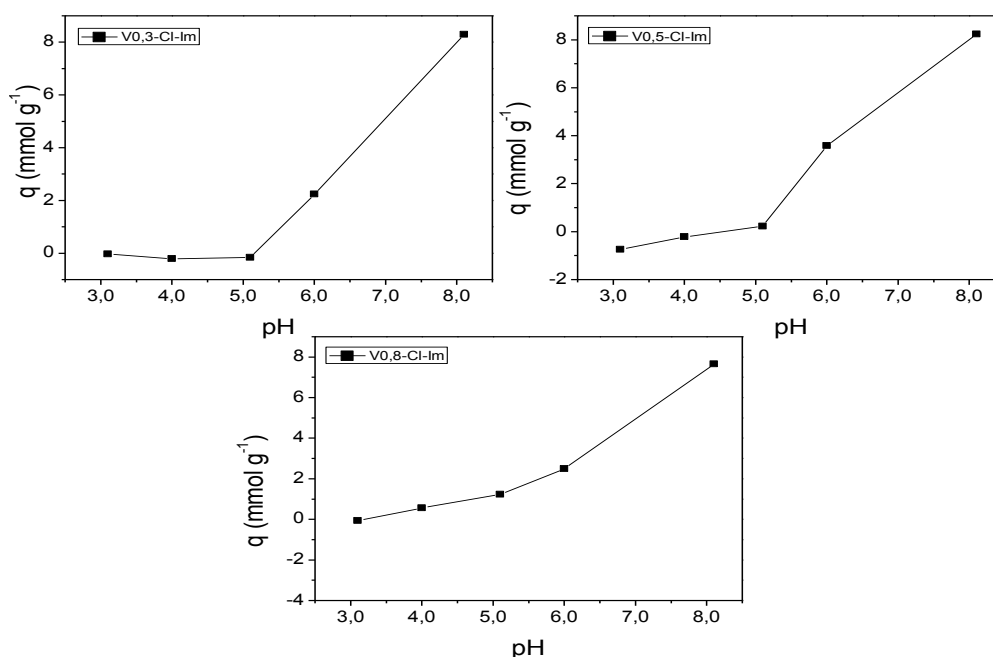


Figura 3.26 Efeito do pH na adsorção dos íons Cu^{2+} a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K nos sólidos modificados.

Na faixa com pHs inferiores, observa-se q menores já que existe a competição do íon hidrônio pelos centros básicos. Em pH 8,0 observa-se valores mais altos do q, mas nesta faixa ocorre a precipitação do íon Cu^{2+} na solução. Desta forma o melhor pH para o processo de adsorção foi o 6,0 para todos os sólidos modificados.

Analisando as curvas de potencial zeta observa-se que em pH inferior a 6 a superfície do material modificado encontra-se carregada positivamente dificultando o processo de adsorção. Enquanto que em pH acima de 6 a superfície do material encontra-se carregada negativamente contribuindo para o processo de adsorção, já que em pH 6 possui maior concentração de espécies de Cu^{2+} , como é evidenciado na Tabela 3.10 e nas curvas de pH Figura 3.26.

3.2.3 Efeito da concentração

As isotermas de concentração foram realizadas no melhor tempo de equilíbrio e no melhor pH afim de determinar, na faixa de concentração estudada, a quantidade máxima adsorvida do íon Cu^{2+} . Na Figura 3.27 estão apresentadas as isotermas de equilíbrio para os três sólidos modificados.

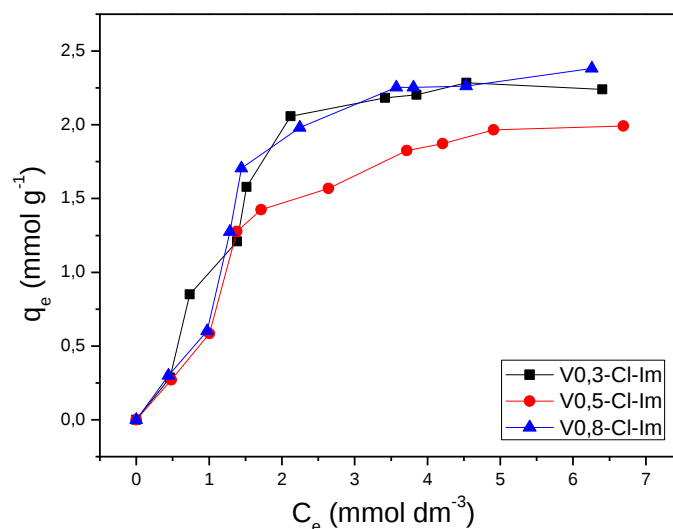


Figura 3.27 Isotermas de concentração dos íons Cu^{2+} na faixa 0,001 a 0,01 mol/dm³ para os sólidos modificados a 298 K e em pH 6,0.

As isotermas apresentam um patamar de saturação sendo o sólido V 0,8-Cl-Im o que apresentou maior capacidade de retenção de íons Cu^{2+} com o $q_{\text{max,exp}}$ de 2,38 mmol/g. Os valores de saturação estão muito acima dos sítios orgânicos disponíveis para adsorção sugerindo que além da complexação do cobre com os grupos derivados do imidazol, outros processos adsortivos devem estar contribuindo como troca iônica com os íons hidrônio interlamelares e interação com os grupos SiO^- ou AlO^- .

As isotermas experimentais foram ajustadas aos modelos de Langmuir e de Freundlich, conforme ilustram as isotermas linearizadas nas Figuras 3.28 e 3.29.

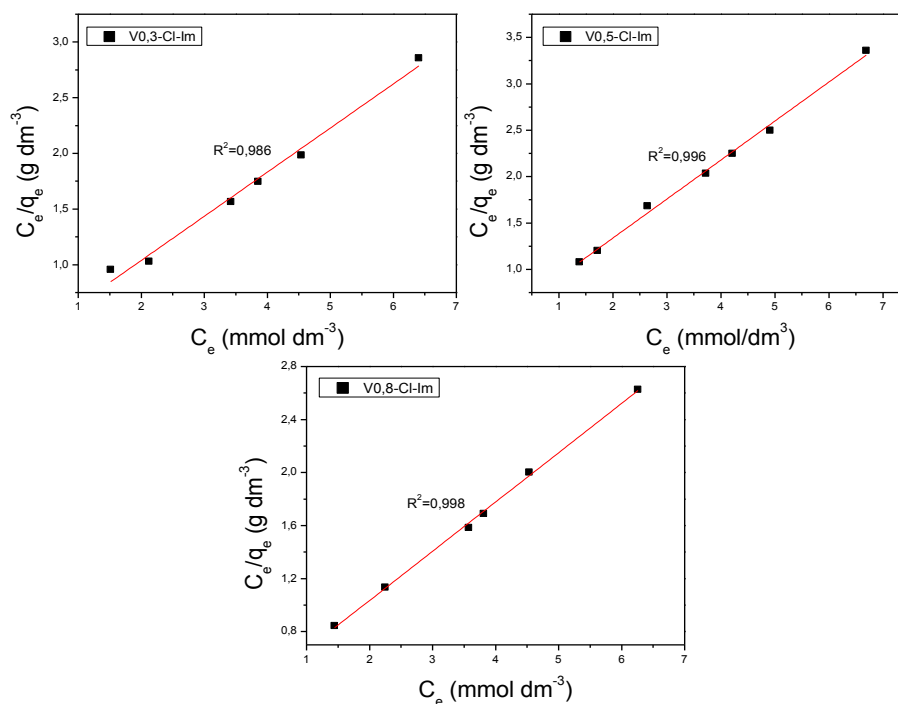


Figura 3.28 Isothermas linearizadas segundo o modelo de Langmuir para os íons de Cu^{2+} na faixa de 0,001 a 0,01 mol/dm³ a 298 K em pH igual a 6,0 nos sólidos modificados.

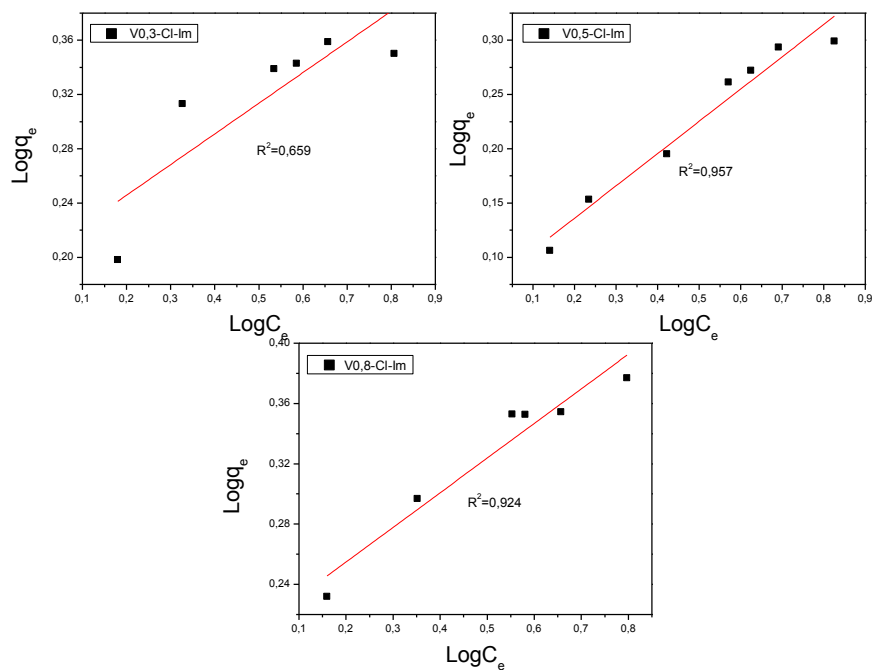


Figura 3.29 Isothermas linearizadas segundo o modelo de Freundlich para os íons de Cu^{2+} na faixa de 0,001 a 0,01 mol/dm³ a 298 K em pH igual a 6,0 nos sólidos modificados.

Na Tabela 3.11 estão apresentados os parâmetros resultantes dos ajustes aos modelos citados ilustrando uma boa concordância dos dados ao modelo de Langmuir. Os coeficientes de correlação (R^2) para os três sólidos indicaram que o processo de adsorção ocorreu em monocamadas, uma vez que as isotermas seguiram o modelo de Langmuir. Ainda observa-se uma boa concordância entre os valores de $q_{\max}$ obtidos pelo modelo e o $q_{\max, \text{exp}}$.

Tabela 3.11 Parâmetros de equilíbrio derivados do ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção dos íons de Cu^{2+} na faixa de 0,001 a 0,01 a mol/dm^3 a 298 K em pH igual a 6,0 nos sólidos modificados.

Modelo de Langmuir				
Sólido	$q_{\max, \text{exp}}$ (mmol/g)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L	R^2
V0,3-Cl-Im	2,28	2,52	1,59	0,986
V0,5-Cl-Im	1,99	2,38	0,84	0,995
V0,8-Cl-Im	2,38	2,69	0,79	0,998
Modelo de Freundlich				
Sólido	$q_{\max, \text{exp}}$ (mmol/g)	n	k_f	R^2
V0,3-Cl-Im	2,28	4,02	1,59	0,659
V0,5-Cl-Im	1,99	3,36	1,19	0,956
V0,8-Cl-Im	2,38	4,35	1,62	0,924

Capítulo 4

Conclusões

4.0 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram obtidos sólidos derivados da lixiviação da vermiculita com características texturais superiores ao sólido precursor cuja área inicial foi de $16 \text{ m}^2/\text{g}$ passando, após o tratamento, a $134 \text{ m}^2/\text{g}$ para o sólido V0,8. A ativação ácida foi eficiente para o processo de silanização já que para o sólido V0-Cl a quantidade ancorada do agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano foi de $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ mostrando que a reação não é efetiva na vermiculita sódica. Para os sólidos ativados, essa reação mostrou rendimentos bons levando em consideração que nos sólidos V0,3-Cl, V0,5-Cl e V0,8-Cl se obteve as quantidades de grupos ancorados de 1,50, 2,26 e $2,30 \text{ mmol g}^{-1}$ respectivamente.

Os dados de DRX demonstraram que a entrada do agente sililante provocou uma pequena contração das lamelas e a perda da cristalinidade dos sólidos. As demais caracterizações comprovam a eficiência da reação de silanização e a formação de ligações covalentes do agente sililante na superfície dos sólidos.

Os sólidos obtidos por reações subseqüentes com o grupo imidazol demonstraram a efetividade deste processo sendo que o material V0,8-Cl-Im foi o que apresentou o maior número de moléculas ancorados do grupo imidazol cujo valor foi de $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ de nitrogênio.

Os sólidos modificados V0,3-Cl-Im, V0,5-Cl-Im e V0,8-Cl-Im apresentaram boa retenção de íons Cu^{2+} em solução aquosa sendo que as quantidades máximas adsorvidas foram de 2,28, 1,99 e $2,38 \text{ mmol g}^{-1}$ para os sólidos, respectivamente.

Os resultados das isotermas de adsorção demonstraram uma boa correlação com coeficientes (R^2) superiores a 0,970 e os valores de q teóricos bem próximos aos q experimentais sendo que os processos adsorptivos seguiram a cinética de pseudo-segunda ordem. Os dados das isotermas de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de Langmuir para os três sólidos sugerindo processos de adsorção em monocamadas.

O conjunto de dados referentes aos sólidos lixiviados derivados da vermiculita mostraram que estes se comportaram como bons suportes para agentes sililantes e que as reações com imidazol resultaram em propriedades físicas e químicas melhoradas sendo bons materiais para a adsorção de cátions metálicos como o de cobre (II) em solução aquosa.

Capítulo 5

Referências

5.0 REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASTI, E., Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science*, **38: 227–236, 2008**.

ADAMSON, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley **1990**.

AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *química nova*, 25: 2002.

Alves, A. P. de M.; *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas*, João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, **2009**. Tese de doutorado, 122p.

AUGUSTO, F.V.L.S. et al, Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel, *Colloids and Surfaces A*, **279: 64, 2006**.

BACHE, B. W., The Measurement of cation exchange capacity of soils, *J. Sci. Food Agric.* **27: 273-280, 1976**.

BERGAYA, F.: THENG, B.K.G. and LAGALY, G., *Handbook of Clay Science*, Edited by Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier Ltd, **2006**.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S., Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics, *Desalination*, **272: 66–75, 2011**.

BOTELHO, T.K., *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de*

poliestireno. Santa Catarina, Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, **2006**. Dissertação de Mestrado, 81p.

BOULET, P., Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations, *Journal Molecular Structure: THEOCHEM*, **33:762**, **2006**. b) MARTÍN, S.M.J., Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal Hazardous Material*, **2007**, In Press: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.093.

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**.

BRINDELY, G.W., BROWN, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London, **1980**.

CARASTAN, D.J. *Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos*, São Paulo, USP, **2007**. Tese de Doutorado, p. 117.

CARRADO, K.A. Clay structure, surface acidity and catalysis. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New York: Marcel dekker, **2004**.

CARRADO, K.A.; DECARREAU, A.; PETIT, S.; BERGAYA, F.; LAGALY, G.; Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays; *Handbook of Clay Science*; Chapter 4; Vol. 1; **2006**.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C., Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética, *Quimica Nova*, Nº 2, **33: 358-363**, **2010**.

CHMIELARZ, L., KOWALCZYK, A., MICHALIK, M., DUDEK, B., PIWOWARSKA, Z., MATUSIEWICZ, A., Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNO_x process, *Applied Clay Science*, **49: 156-162, 2010.**

CRISTIANO, E., HU, Y., SIEGFRIED, M., KAPLAN, D. , NITSCHKE, H., A comparison of point of zero charge measurement methodology, *Clays and Clay Minerals*, N° 2, **59:107–115, 2011.**

DOHRMANN, R., Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results, *Applied Clay Science*, **34: 31, 2006.**

ESPÍNOLA, J. G. P., et al., Some thermodynamic data of the energetic of the interaction cation-piperazine immobilized on silica gel, *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **221: 101, 2003.**

FARMER, V.C., *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, **1974.**

FONSECA, M. G. et al, Sythesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87:771, 2007.**

FONSECA, M. G., AIROLDI C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos, *Quimica Nova*, **26: 699, 2003.**

FONSECA, M. G., ALMEIDA, R. K. S., ARAKAKI, L. N. H., ESPINOLA, J. G. P., AIROLDI, C., Vermiculite as a useful host for guest cyclic aliphatic amine intercalation, followed by cation adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **280: 39–44, 2006.**

FONSECA, M. G., OLIVEIRA, M. M., ARAKAKI, L. N.H. , ESPINOLA, J.G.P. , AIROLDI, C., Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285: 50–55, 2005.**

FONSECA, M. G., OLIVEIRA, M. M., ARAKAKI, L. N.H., Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *Journal of Hazardous Materials B*, **137:288–292, 2006.**

FREUNDLICH, H.M.F., Uber die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.* 57 A, **385–470, 1906.**

GEEG, S. J.; SING, K. S. W., *Adsorption, Surface and Porosity*, 2^a Ed., Academic Press, London, **1982.**

GHIACI, M.; AGHAEI, H.; SOLEIMANIAN, S.; SEDAGHAT, M. E., Enzyme immobilization: Part 2. Immobilization of alkaline phosphatase on Na-bentonite and modified bentonite, *Applied Clay Science*, **43:308–316, 2009.**

GIANNI, A. DI; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R., Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix, *Applied Clay Science*, **42: 116–124, 2008.**

Górmez-Romero, P.; Sanchez, C., *Functional Hybrid Materials, Synthesis, Characterizations, and Applications*, Wiley-VCH, **2004.**

HO, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, **136: 681–689, 2006.**

HO, Y. S.; MCKAY, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, **76B**, **332**, **1998**.

HO, Y. S.; MCKAY, G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, **34**: **735-742**, **2000**.

HO, Y.S., MCKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* **34 (5)**: **451**, **1999**.

IKHSAN, J., et al, Surface complexation modeling of the sorption of 2-, 3-, and 4-aminopyridine by montmorillonite, *Journal Colloid Interface Science*, **284**: **283**, **2005**.

JIRATOVA, K., Isoelectric point of modified alumina, *Applied Catalysis*, **1**: **165-167**, **1981**.

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

KIM, M-R. et al, Writing-erasing properties and characterizations of hybrid materials based on disperse red by sol-gel process, *Dyes and Pigm.*, **70**:**171**,**2006**.

LAGERGREN, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 24 (1): 1, **1898**.

LANGMUIR I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40 (9)**: **1361**, **1918**.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G., The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, San Diego, California.USA ,**1991**.

LUHMER, M.; D'ESPINOSE, J. B.; HOMMEL, H.; LEGRAND, A. P., High-resolution ^{29}Si solid-state NMR study of silicon functionality distribution on the surface of silicas, *Magnetic Resonance Imaging*, **14: 911, 1996**.

MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E., Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, *Pergamon Materials Series*, Pergamon-Elsevier, Oxford, 6, **2002**.

MADEJOVA, J., FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectrosc.* **31: 1–10, 2003**.

MALANDRINO, M., ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., ACETO, M., MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 537–546, **2006**.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O., GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E., Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, **299: 537, 2006**.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; BUOSO, S.; GIACOMINO, A.; GIOIA, C. L.; MENTASTI, E., Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite, *Chemosphere*, **82: 169–178, 2011**.

MARCOS, C.; ARANGO, Y. C.; RODRIGUEZ, I., X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites, *Applied Clay Science*, **42: 368–378, 2009**.

MASSINGA JR., P. H.; FOCKE, W. W.; VAAL, P. L.; ATANASOVA, M., Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite, *Applied Clay Science*, **49: 142–148, 2010.**

MUIAMBO, H. F., FOCKE, W. W., ATANASOVA, M., WESTHUIZEN, I. V., TIEDT, L.R. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite, *Applied Clay Science*, **50: 51–57, 2010.**

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

NEWMAN, A.C.D., *Chemistry of clays and clays minerals*, London: Longman Scientific Technical, **1987.**

OKADA, K., ARIMITSU, N., KAMESHIMA, Y., NAKAJIMA, A., MACKENZIE, K.J.D., Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching, *Applied Clay Science*, **31: 185–193, 2006.**

PANDA, A.K; MISHRA, B.G; MISHRA, D.K; SINGH, R.K, Physicochem. Eng. Aspects; Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay; *Colloids and Surfaces A*: **98–104; 2010.**

PARBHAKAR, A. et al, Adsorption of l-lysine on montmorillonite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, **307:142, 2007.**

PEREZ-RODRIGUEZ, J.L., MAQUEDA, C., MURFA, N., ŠUBRT, J., BALEK, V., PULIŠOVÁ, P., LANČOK A., Study of ground and unground leached vermiculite II. Thermal behaviour of acid-treated vermiculite, *Applied Clay Science*, **51: 274–282, 2011.**

RAVICHANDRAN, J., LAKSHMANAN, C. M., SIVASANKAR, B., Acid activated montmorillonite and vermiculite clays as dehydration and cracking catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59: 301-308, 1996.**

REY-PEREZ-CABALLERO, F.J., PONCELET, G., Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, **37: 313-327, 2000.**

RODRIGUES, M. G. F. et al, Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise, *Cerâmica*, **52:260, 2006.**

RUDZINSKI W, PLAZINSKI W., On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory, *Adsorption*, **15: 181, 2009.**

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H., Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases, *Cerâmica*, **39: 11, 1993.**

SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C., Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Applied Clay Science*, **1, 2007.**

SANZ, J.; SERRATOSA, J. M., ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS-NMR Phyllosilicates, *Journal of the American Chemical Society*, **106: 4790-4793, 1984.**

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

STEUDEL, A., BATENBURG, L.F., FISCHER, H.R., WEIDLER, P.G., EMMERICH, K., Alteration of swelling clay minerals by acid activation, *Applied Clay Science*, **44: 105–115, 2009.**

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Quimica Nova*, **24: 808-818, 2001.**

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A.; Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quimica Nova*, **32: 809-817, 2009.**

TEMUJIN, J; OKADA, K.; OKADA, K. J. D., Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Applied Clay Science*, **22: 187–195, 2003.**

WEBER JR., W.J, MORRIS, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J.Sanitary Eng. Div. Am. Soc.Civ. Eng.* **89: 31–60, 1963.**

YU, X-B.; WEI, C-H.; KE, L.; WU, H-Z.; CHAI, X-S.; HU, Y., Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **369: 344–351, 2012.**

YU, X-B.; WEI, C-H.; KE, L.; WU, H-Z.; CHAI, X-S.; HU, Y., Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **369: 344–351, 2012.**

ZHAO, M. -Q.; ZHANG, Q.; HUANG, J. -Q.; WEI, F., Large scale intercalated growth of short aligned carbon nanotubes among vermiculite layers in a fluidized bed reactor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**: 624–626, 2010.