



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E EOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SINTESE CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
ESMECTITAS PILARIZADAS COM AL, TI.**

Dissertação apresentada por:

DENIS DE JESUS LIMA GUERRA

Orientador: Prof. Dra. Vanda Porpino Lemos (UFPA)

**BELÉM
2010**



Universidade Federal do Pará
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESMECTITAS
PILARIZADAS COM Al, Ti**

TESE APRESENTADA POR

DENIS DE JESUS LIMA GUERRA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **21/02/2006**

Co-orientador: Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

Comitê de Tese

VANDA PORPINO LEMOS (Orientadora)

CLÁUDIO AIROLDI

JOSÉ CARLOS CARDOSO FILHO

MARCONDES LIMA DA COSTA

ROBERTO DE FREITAS NEVES

Belém

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Guerra, Denis de Jesus Lima

Síntese, caracterização e aplicações de esmectitas pilarizadas com Al e Ti.
/ Denis de Jesus Lima Guerra; orientador, Vanda Porpino Lemos; co-orientador,
Rômulo Simões Angélica. – 2006

165f. : il

Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de
Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2006.

1.Pilarização 2.Al₃ 3.Adsorção 4.Intercalação I.Lemos, Vanda Porpino,
orient.II.Angélica, Rômulo Simões, co-orient. III.Título.

CDD 20. ed.: 541.33

RESUMO

Hidroxi-polímeros de Al e Ti foram sintetizados através da hidrólise de seus respectivos sais e foram usados na intercalação e pilarização de esmectitas de diferentes composições químicas. A metodologia de intercalação consiste principalmente na substituição dos cátions interlamelares por cátions maiores {poli-hidroxipolímero de alumínio, conhecido como íon de Keggin, complexo Al_{13} , $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ e polioxication de titânio $TiO_x(OH)_{2x}$ } e em seguida a secagem a $80^\circ C$. O material resultante da intercalação sofre calcinação em $T=300-500^\circ C$ (pilarização) visando à remoção da água interlamelar. As argilas natural e pilarizada foram caracterizada por XRD, FTIR, NMR do ^{27}Al e ^{29}Si , TGA_TG e análises texturais usando isoterma de adsorção/desorção de N_2 . As amostras foram usadas como adsorventes em processos de adsorção com a butilamina (Al-PILC/ativação ácida) e soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} (Al-PILC e Ti-PILC).

Os resultados dos padrões de XRD indicaram aumento no espaçamento $d(001)$ de $d(001)=15,30-15,60$ para $d(001)=18,36-18,92$ (Al-PILC) e $d(001)=15,30$ para $17,10-19,56$ Å (Ti-PILC). Os espectros FTIR comprovaram a pilarização das esmectitas com Al e Ti através das vibrações 667 cm^{-1} (ligação Al-O do Al em coordenação tetraédrica no Al_{13}) e 1338 cm^{-1} (ligação Ti-O nos pilares de TiO_2). Os espectros RMN ^{27}Al mostraram para as amostras Al-PILC sinais de 68 ppm e 0ppm referentes ao Al nas posições tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Foi indicado que as curvas TGA-TG são similares entre si. Foram observados dois picos endotérmicos. O primeiro ocorre em $100-200^\circ C$ e é atribuído a perda de água superficial e a água coordenada no pilarizante. O segundo ocorre em $300-600^\circ C$ e corresponde à reação de desidroxilação do poli-hidroxipolímero. Os parâmetros texturais aumentaram e este aumento resultou na formação de materiais microporosos a mesoporosos.

Os dados experimentais de adsorção da butilamina e dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em soluções aquosas e em temperatura ambiente sobre PLCs foram ajustados através de regressão linear aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os melhores resultados foram obtidos através do modelo de Langmuir ($r=0,999$). A equação de Freundlich apresentou limitações em relação as concentrações, porém valores aceitáveis de parâmetros (K_f e n) foram obtidos pelos três modelos. Os parâmetros foram usados para calcular a quantidade adsorvida (N_f), que é uma função de C_s

ABSTRACT

Hidroxi-polymers of Al and Ti were synthesized after hydrolysis of its respective salts and are being used in the intercalation and pillarization of smectites of different chemical composition. The intercalation methodology consists mainly in the substitution of interlamellar cations by bigger cations {aluminium polyhydroxipolymer so-called Keggin ion, Al_{13} complex, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ and Titanium polyoxycation, $\text{TiO}_x(\text{OH})_{2x}$ } followed by further drying at 80°C . The resultant material of the intercalation must suffer calcinations at $T=300\text{-}500^\circ\text{C}$ (pillarization), with the main purpose of removing interlayer water. The natural and pillared clays were characterized by XRD, FTIR, ^{27}Al and ^{29}Si NMR, TGA-TG and textural analysis using N_2 adsorption/desorption isotherms. The samples were used as adsorbents in the adsorption process with butylamine (Al-PILC/acid activation) and Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} solutions (Al-PILC and Ti-PILC).

The results of XRD patterns show that the $d(001)$ spacing increases of $d_{001}= 15,30\text{-}15,60$ to $d_{001}= 18,36\text{-}18,92 \text{ \AA}$ (Al-PILC) and of $d_{001}= 15,30$ to $d_{001}= 17,10\text{-}19,56 \text{ \AA}$ (Ti-PILC). FTIR spectra have proved smectites pillarization with Al and Ti by vibrations at 667 cm^{-1} (Al-O bond of tetrahedrally coordinated Al cations in the center of the Al_{13} pillars) and 1338 cm^{-1} (Ti-O bond of the TiO_2 pillars). The ^{27}Al RMN spectra show that Al-PILC samples presents signals of 68 ppm and 0 ppm related to the Al in the tetrahedral and octahedral positions, respectively. It was indicated that the TGA-TG curves are similar itself. Endothermic peaks were observed. The first one occurs at $100\text{-}200^\circ\text{C}$ and is assigned to loss of surface physisorbed water and loosely coordinated water. The second occurs at $300\text{-}600^\circ\text{C}$ corresponding to the dehydroxilation of the Hidroxi-polymers. Textural parameters have also increased which resulted in the classification of this pillared smectites as a microporous to mesoporous material.

The adsorption of butylamine and Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ions from aqueous solution in room temperature onto PILCs show that the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms models have been applied to fit the experimental data by linear regression. The one-surface Langmuir equation provided the best fit to the data ($r=0,999$). The Freundlich equation presented limitations in rises concentrations, but acceptable values of parameters were obtained (K_f and n) with the use of the three models. The parameters were used to calculate the amount adsorbed (N_f), a function of C_s .