



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES PARA REMOÇÃO DE NITRATO**

Dissertação apresentada por:

ROBERTA DA SILVA FLORÊNCIO

**BELÉM
2009**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

F632s Florêncio, Roberta da Silva

**Síntese e caracterização de hidróxidos duplos
lamelares para remoção de nitrato / Roberta da Silva
Florêncio; orientador: José Augusto Martins Corrêa – 2009**

xiv, 80 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) –
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,
2009.

1. Síntese inorgânica. 2. Nitrato. 3. Hidróxidos duplos
lamelares. 4. Coprecipitação. 5. Calcinação. I. Universidade
Federal do Pará. II. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* III.
Título.

CDD 20. ed.: 541.39



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES PARA REMOÇÃO DE NITRATO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

ROBERTA DA SILVA FLORENCIO

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

Data de Aprovação: **25/ 03 /2009**

Comitê de Dissertação:

DR. PROF. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA (UFPA)
(Orientador)

DR. PROF. JOSÉ MANUEL RIVAS MERCURY (IFMA)
(Membro)

DR. PROF. ROBERTO DE FREITAS NEVES (UFPA)
(Membro)

Belém

RESUMO

O aumento da contaminação da água, do solo e dos sedimentos tem sua origem pela crescente atividade humana na indústria e no desperdício de água através de processos de tratamento de esgoto. A presença de contaminantes tem grande interesse, pois, podem influenciar na saúde do ser humano. Com grande interesse é também o desenvolvimento de novos métodos e técnicas que são capazes de reduzir ou remover os contaminantes. Um dos processos que usamos para remover os contaminantes da água ou do solo é a adsorção. A lixiviação de nitrato no solo de áreas urbanas é particularmente elevada e torna a água inadequada para o consumo humano. O nitrato possivelmente causa doenças no ser humano, como câncer em adultos e metahemoglobinemia em crianças. A quantidade de nitrato no perfil do solo depende do volume de água que percola através do perfil do solo e da concentração de nitrato em solução no solo.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) possuem muitas propriedades físicas e químicas que são surpreendentemente semelhantes as do argilominerais. Sua estrutura lamelar, de vasta composição química (devido à variável substituição isomórfica de cátions metálicos), variável densidade da carga elétrica da lamela, propriedade de troca iônica, reação no espaço interlamelar, presença de água e propriedades reológicas e coloidais fazem o HDL semelhantes às argilas. O HDL pode adsorver o nitrato devido a sua estrutura lamelar com troca de ânions no espaço interlamelar. Os HDLs são compostos por dois diferentes hidróxidos metálicos. A camada tipo-brucita consiste de hidróxidos metálicos divalentes como também de hidróxidos metálicos trivalentes. A camada principal é carregada positivamente devido a substituição isomórfica de íons divalentes por íons trivalentes. Muitos octaedros formam lamelas semelhantes às da brucita, em que o cátion trivalente é distribuído aleatoriamente. A carga positiva é neutralizada por ânions entre as duas lamelas. O HDL tem uma propriedade, atribuída a um efeito memória estrutural que pode se usada como um método de preparação de HDL. Na primeira etapa, o HDL contendo um ânion volátil é calcinado em uma mistura de óxidos e em seguida, reidratado em uma solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um HDL adequado para aplicações como adsorventes de nitrato. O método aplicado para preparar diversos HDLs e intercalar nitratos foi da coprecipitação. O sistema de HDL investigado foi Zn/Al-CO₃ que foi submetido a processos de calcinações. O sistema foi estudado em diferentes condições de síntese e variáveis como tratamento hidrotérmico (1h, 3h e 5h), temperatura (60, 80 e 100°C), pH e tempo. As características estruturais dos compostos HDLs foram determinadas pelas técnicas de DRX, IR, ATG/TD e MEV. Os resultados demonstraram que o tratamento hidrotérmico e o envelhecimento melhoram a cristalinidade dos compostos HDL Zn/Al-CO₃ e desenvolveram cristais grandes. As experiências com adsorção revelaram que (i) a melhor temperatura de calcinação foi 600°C, (ii) o tempo de contato ótimo do HDL e a solução de nitrato foram de 48 horas, e (iii) a taxa de remoção foi de 70%.

Palavras-chave: Síntese inorgânica, nitrato, hidróxidos duplos lamelares, coprecipitação, calcinação.

ABSTRACT

The increase in water, soil and sediment pollution has its origin in the increasingly human industrial activity and waste water from sewage treatment processes. The presence of contaminants has great interest because they can influence human health. With also great interest is the development of new methods and techniques that are able to reduce or remove the contaminants. One of these processes we use to remove contaminants from water or soils is the adsorption. Nitrate leaching from soils in urban areas is particularly very high and makes the groundwater inappropriate for human use. Nitrate possibly causes human diseases such as cancer in adults and methaemoglobinemia in infants. The nitrate amount in the soil profile depends on the water volume draining through the soil profile and the nitrate concentration in the soil solution.

The layered double hydroxides (LDHs) have many physical and chemical properties that are surprisingly similar to those of clay minerals. Their layered structure, wide chemical compositions (due to variable isomorphous substitution of metallic cations), variable layer charge density, ion-exchange properties, reactive interlayer space, swelling in water, and rheological and colloidal properties make LDH clay-like. The LDH may adsorb nitrate because of their lamellar structure with exchangeable anions in the interlayer. The LDHs are composed of two different metal hydroxides. The brucite-like main layer consists of divalent metal hydroxides as well as trivalent metal hydroxides. The main layer is positively charged because of the isomorphous substitution of the divalent ion by trivalent ion. Many octahedrons form sheets similar to those of brucite, in which the trivalent cation is randomly distributed. The positive charge is neutralized by anions between two sheets. The LDH has a property, ascribable to a structural memory effect that can be used as a general preparation method of LDH. In the first step the LDH containing a volatile anion is calcined into a mixture of oxides and then rehydrated in an aqueous solution containing the anion to be intercalated.

Therefore, the aim of this work was to develop a LDH which is suitable for applications as adsorbent of nitrate. The applied method to prepare several LDHs and intercalate nitrate was co-precipitation. The LDH system investigated was Zn/Al-CO₃ that was submitted to calcination processes. The system was then studied under different synthesis

conditions and variables like hydrothermal treatment (1h, 3h and 5h), temperature (60, 80 and 100°C), pH and age. The structural characteristics of LDH compounds were determined with DRX, IR, DTA/TG and SEM techniques.

The results shown that hydrothermal treatment and aging improve the crystallinity to the compounds Zn/Al-CO₃ LDH and developed greater crystals. The adsorption experiments revealed that (i) the best calcinations temperature was 600°C, (ii) the optimized contact time with HDL and nitrate solution was 48 hours, and (iii) the removal rate was 70%.

Key-words: Inorganic synthesis , nitrate, layered double hydroxides, co-precipitation, calcinations.